N.º 2 • 84 • JUNHO • ESC. 150$00

técnica

Revista de Engenharia

Publicação da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

técnica
revista de engenharia
aeist

PROPRIEDADE
DA ASSOCIAÇÃO DOS ESTUDANTES
DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

DIRECTOR
M. DE ABREU FARO

DIRECÇÃO E ADMINISTRAÇÃO
AEIST • AV. ROVISCO PAIS
1000 LISBOA • TELS. 88 93 23 / 88 10 18

PUBLICIDADE
QUINTUPLO-PROMOÇÃO PUBLICITÁRIA, LDA.
RUA DA TRINDADE, 5-1.º Dto. • 1200 LISBOA
TELS. 32 37 73 / 36 64 45

COMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO
CABOGRÁFICA, LDA.
RUA DAS BISCOITEIRAS, LOTE 18 (Traseiras)
2795 LINDA-A-VELHA

PUBLICAÇÃO TRIMESTRAL • 5000 EXEMPLARES

ASSINATURAS (4 N.os)
PORTUGAL 450$00 • ESTRANGEIRO 1 200$00

FABRICAMOS AGLOMERADOS NEGROS
DE CORTIÇA
PARA ISOLAMENTOS

TÉRMICOS CAM. FRIGORÍFICAS
ACÚSTICOS TECTOS FALSOS
VIBRÁTICOS DIVISÓRIAS
REVESTIMENTOS

POUPE ENERGIA: ISOLE COM
AGLOMERADOS DE CORTIÇA

Produzido em Portugal

SOPAC

SOC. PORT. DE AGLOMERADOS DE CORTIÇA, LDA.
SEDE E FÁBRICA — Apartado 13 - 2871 Montijo Codex - Telef.: 231 02 66-2310140
ESCRITÓRIO COMERCIAL — Av. A. A. de Aguiar, 21-4.º Dt. - 1000 Lisboa - Telef.: 54 50 72

anuncie na técnica

Com uma tiragem de 5 000 exemplares e uma difusão à escala nacional e internacional a "TÉCNICA" abarca nos seus leitores quadros científicos e técnicos das mais variadas empresas, bem como grande número de professores e estudantes universitários.
Face a isto, poderemos concluir que se a "TÉCNICA" merece o apoio de todos os que de algum modo se encontram ligados à Engenharia — Escolas, Institutos de Investigação e Empresas — ela é, para além de um veículo da investigação teórica e experimental um veículo por excelência de produtos e serviços, em suma, das actividas da vossa empresa.
Através da inserção de publicidade da vossa empresa na revista "TÉCNICA" está apoiando esta publicação e comunicando com um universo de potenciais interessados nas vossas actividades.

ANUNCIE NA "TÉCNICA", CONTACTE
QUINTUPLO — Promoção Publicitária, Lda.
Rua da Trindade, 5-1.º Dt.º — Tels. 32 37 73-36 64 45 — 1200 LISBOA

2 • 84 • JUNHO

técnica
revista de engenharia • aeist

3 EDITORIAL

artigos por convite

7 INVESTIGAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES ELECTROLÍTICAS CONCENTRADAS
M. ALVES MARQUES

artigos

22 ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ÀCERCA DA GÉNESE DA MINERALIZAÇÃO SCHEELÍTICA EM ROCHAS CALCO-SILICATADAS PORTUGUESAS
A.F. FERREIRA PINTO

28 IMPLICAÇÕES GEOMECÂNICAS DO ENTULHAMENTO DE CAVIDADES MINEIRAS
F. MELLO MENDES

32 ELECTROQUÍMICA E ENERGIA
C.A.C. SEQUEIRA

35 NOVOS MATERIAIS PARA FERRAMENTAS DE CORTE — NITRETO DE BORO CÚBICO (CBN)
RUY M. D. MESQUITA

40 A INFORMAÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA NAS ESCOLAS DE ENGENHARIA PORTUGUESAS
MANUEL AZEVEDO, MARIA ODETE BARROS HENRIQUES ISABEL MARIA REIS e GABRIELA LOPES DA SILVA

notas científicas

46 VELOCITY AND AMPLITUDE BIAS EFFECTS IN LASER DOPPLER ANEMOMETRY (LDA)
D. F. DURÃO e J. H. WHITELAW

51 THERMAL STRESSES IN CONCRETE DAMS DURING CONSTRUCTION
J. LAGINHA SERAFIM e ANTÓNIO J. REIS

55 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS GEOTÉCNICAS DE UM MACIÇO ROCHOSO ATRAVÉS DA CLASSIFICAÇÃO GEOMECÂNICA DE BIENIAWSKI
J. LAGINHA SERAFIM e J. PAULINO PEREIRA

ALLEN-BRADLEY

REFERÊNCIA DE APLICAÇÕES

CONTROLO DE PROCESSO INDUSTRIAL:

Cimentos, Aços, Aeroportos, Metalomecânica, Petroquímica, Energia, Vidros, Bebidas, Alimentar, Química, Automóvel, Têxteis, Petróleos, Empacotamento, Minas, Pneus, Máq. Ferramentas, Robots

Sotécnica

LISBOA - Rua do Vale de Pereiro, 8 - Telex 16643 SOTECA • PORTO - Rua de Camões, 829 - Telex 26819 SOTEPO • COIMBRA - Av. Fernão Magalhães, 470

editorial

O segundo número da TÉCNICA ocorre com indesejável atrazo relativamente à data prevista.

Dificuldades materiais ligadas ao estabelecimento de um processo seguro e eficaz de composição e impressão explicam parcialmente o facto.

Existem, no entanto, outros motivos, que se prendem com o envio de originais, tempos de revisão de provas, etc.

No que respeita ao primeiro aspecto a TÉCNICA propõe-se ao longo deste ano conseguir ultrapassar as dificuldades materiais resultantes das circunstâncias que enfrenta.

Relativamente ao segundo aspecto a TÉCNICA está certa que também e ao fim de um ano se constitua no espaço de publicação que tinha desaparecido e que tantas vezes se desejou que reaparecesse.

Sem esconder dificuldades materiais estamos certos que o principal factor condicionante da TÉCNICA será a qualidade e quantidade de original que lhe fora enviado.
Está assim na mão de todos a responsabilidade da continuidade e da vida da Revista.

Normas de Publicação

Atendendo ao espaço disponível e carácter científico que se deseja imprimir à revista, os autores deverão atender na elaboração de artigos a que:

— os artigos convidados não podem exceder 30 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
— os artigos técnico-científicos não podem exceder 15 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
— os artigos técnico-científicos não podem exceder 15 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
— as notas científicas não deverão exceder as 8 páginas dactilografadas.

As três formas de publicação que se pretendem deverão ter as seguintes características:

— **Artigos por convite**
Trabalho de síntese, no domínio da investigação científica ou no domínio do desenvolvimento, contemplando actividade desenvolvida entre nós, ou pelo menos de interesse para o desenvolvimento científico e tecnológico do País.

— **Artigos técnico-científicos**
Trabalho de investigação científica ou de aplicação tecnológica a um domínio bem definido da ciência ou da técnica e de que o autor seja um especialista (aceitam-se trabalhos em co-autoria).

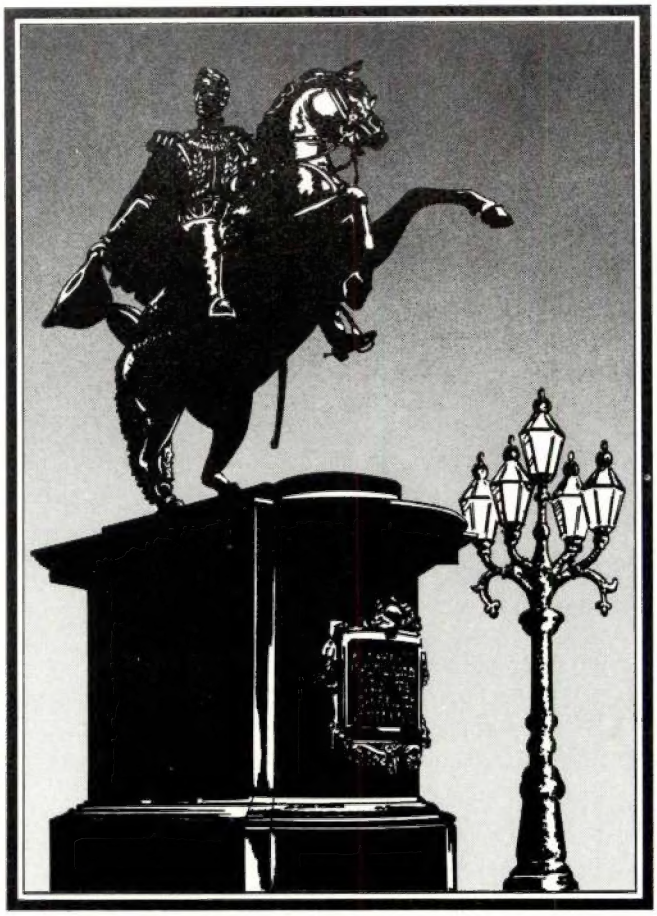
— **Notas científicas**
Destinam-se essencialmente à apresentação de novos resultados no domínio da investigação científica ou do desenvolvimento tecnológico. Pretende-se uma nota curta, realçando os resultados alcançados e referenciando convenientemente trabalhos afins.

Os artigos por convite e os artigos técnico-científicos deverão ser escritos em língua portuguesa. As notas científicas poderão ser escritas em língua estrangeira, de preferência, em inglês.

Nota: A TÉCNICA salienta a necessidade de os autores e quando for o caso obtenham em tempo as devidas autorizações de reprodução de excertos de outras obras, sendo esta matéria da inteira responsabilidade do autor.

Banco de Fomento Nacional

O ponto de apoio para os seus negócios na América Latina



INTERMARCO-ESPIRAL

VENEZUELA
Caracas

Escritório de Representação

Centro Altamira - Piso 9 OF 1
Av. S. Juan Bosco - ALTAMIRA — Apartado 68684
CARACAS 1062-A — TELEF. 33 69 79 - 32 96 90
Telex 23162 FOBAN VC

Banco de Fomento Nacional

Sede: Av. Casal Ribeiro, 59 — 1000 LISBOA
Telef. 56 10 71 — Telex 64752 FOBAN P

SIEMENS

Interruptores de corrente de defeito N compactos e seguros

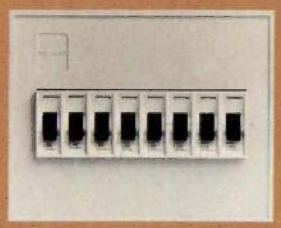
Existem interruptores de corrente de defeito N nas execuções bipolares e tetrapolares, com intensidades nominais de 16 A até 63 A e correntes de defeito nominais de 10 mA, 30 mA, 0,3 A e 0,5 A.

Os interruptores de corrente de defeito N para corrente de defeito nominal $I_{\Delta N}$ 30 mA não só protegem contra tensões de contacto demasiado elevadas que se estabeleçam por defeito no isolamento de aparelhos ligados à terra, como também oferecem uma protecção muito mais ampla, quando uma corrente perigosa passa à terra através do corpo humano, como já foi demonstrado através de testes clínicos aturados.

Interruptores de corrente de defeito N para corrente de defeito nominal $I_{\Delta N}$ 10 mA oferecem ainda a seguinte vantagem: quando uma corrente passa através do corpo humano, a massa muscular que se encontra no trajecto da corrente sofre contracções a partir de determinados valores. Isto pode conduzir a um tal ponto que a pessoa atingida já não consegue movimentar os próprios músculos. Foram determinados os valores de intensidade máximos, em que ainda é possível uma recuperação da função locomotora. Estes valores foram designados por "limite máximo de recuperação da função locomotora".

Os interruptores de corrente de defeito N para corrente de defeito nominal $I_{\Delta N}$ 10 mA disparam com valores de corrente inferiores ao "limite máximo de recuperação da função locomotora". Existem estes interruptores para uma corrente nominal de 16 A e podem ser ligados directamente aos circuitos de corrente individuais das tomadas.

Os interruptores de corrente de defeito são um componente conjugado do Sistema N: representam economia de espaço, fácil montagem, segurança – comprovados na prática.

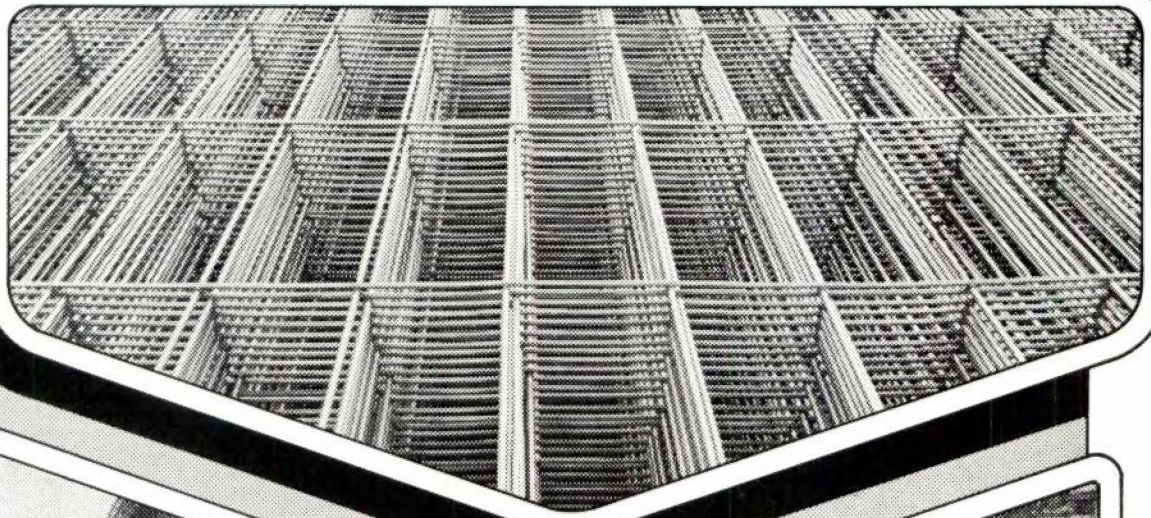


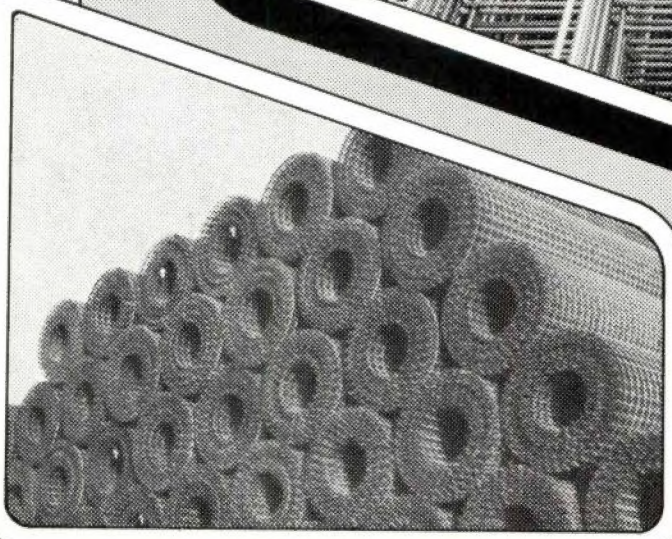
Interruptores de corrente de defeito N do vasto programa de aparelhos do Sistema N da Siemens

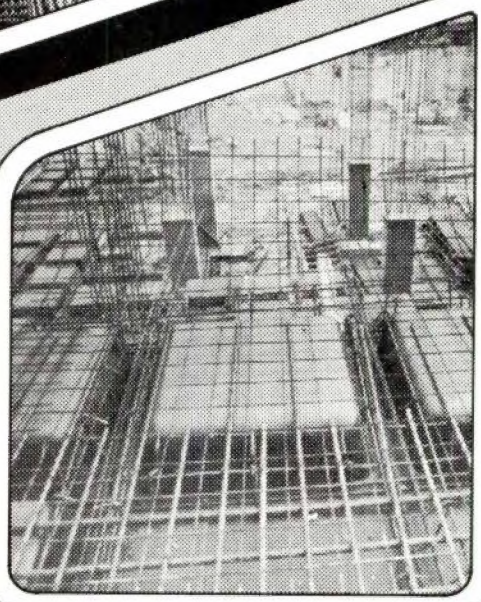
CUPÃO

Agradeço que me enviem mais informações sobre o Sistema N.
Remeter o cupão ao seguinte endereço:
Siemens SARL
Avenida Almirante Reis, 65
Apartado 1380 · 1011 **LISBOA CODEX**

COMPANHIA PORTUGUESA DE TREFILARIA







Qualidade na diversidade

Fabricamos uma variada e completa gama de arames de grande qualidade tanto nas características como nos acabamentos. Existimos para satisfazer as exigências de outras indústrias: construção civil, metalomecânica, mobiliário. Estamos também ao serviço da agro-pecuária. Desde 1947 que os arames são a razão de sermos indústria.

A qualidade é a nossa vocação!

Companhia Portuguesa de Trefilaria, S.A.R.L.
Leziria do Saldanha · 2686 SACAVÉM CODEX
Portugal · Tel. 251 92 99 · Telex 12 623 TREFIL P
Teleg. TREFILARIAS - SACAVÉM
FÁBRICA DE CARVALHOS
R. da Fábrica, 321 · Cavadinhas · 4415 CARVALHOS
Tel. 982 24 73 · Telex 24 160 C.P.T.NOR

INVESTIGAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES ELECTROLÍTICAS CONCENTRADAS

M. ALVES MARQUES, Professor do IST

RESUMO

É salientada a importância das investigações da hidratação dos iões por meio da espectroscopia de Raman e da difracção dos raios X nas soluções electrolíticas concentradas em face das drásticas aproximações que se fazem quando se usam os modelos primitivos.

É apresentado, de maneira sumária, um método original de investigar a estrutura de electrolitos líquidos associando os resultados de experiências de efeito de Raman e de difracção dos raios X.

ABSTRACT

The importance of the investigations of ionic hydration by Raman spectroscopy and by X-ray diffraction in concentrated electrolytical solutions is emphasized, regardind the crude approximations that are assumed when primitive models *are used.*

An original method of investigating the structure of liquid electrolytes associating the results of Raman and of X-ray diffraction experiments is brievely refered.

O título deste artigo denomina um vasto domínio da Ciência em que têm sido realizadas nas últimas dezenas de anos muitas e laboriosas investigações, quer experimentais quer teóricas. O objectivo da nossa exposição é sobretudo mostrar aos leitores da "TÉCNICA" como se relacionam com as investigações que se vêm fazendo nos outros centros científicos as que no ex-Instituto de Física e Matemática o nosso grupo de trabalho realiza. As investigações a que nos dedicamos são investigações experimentais mas procuramos interpretar os resultados que obtemos.

A estrutura das soluções electrolíticas concentradas (líquidas) é estudada à escala das dimensões dos átomos e das moléculas e por isso os métodos que utilizamos são os métodos da Física Atómica e Molecular. As soluções estudadas até agora são soluções aquosas (líquidas), muito concentradas, de sais inorgânicos de catiões metálicos. Interessam-nos as correlações de posição, as correlações de orientação entre as partículas — moléculas e iões dissolvidos — e as suas interacções.

Para além do interesse puramente científico que é desnecessário salientar, convirá talvez dizer que tem constituído um forte estímulo para as investigações sobre líquidos que contêm água o desenvolvimento recente das aplicações dos conhecimentos sobre a estrutura da água nas ciências em que é estudado o comportamento dos seres vivos porque as propriedades da água intervêm numa grande parte dos fenómenos de que se ocupam estas ciências (1, 2).

Nas descrições que vão fazer-se da estrutura das soluções aquosas (líquidas) em equilíbrio, nas condições normais de pressão e temperatura, admite-se que é possível considerar as moléculas de água e os iões dissolvidos como unidades autónomas que podem ser seguidas na sua trajectória entre duas colisões sucessivas. (Formula-se a hipótese da existência destas unidades porque diversas experiências mostram que os electrões e outras partículas que entram na constituição das moléculas e dos iões dissolvidos não transitam dumas ou duns para os outros, nas condições experimentais indicadas, com notável frequência). Utiliza-se então a aproximação de Boltzmann para a descrição estatística das soluções aquosas (3): os modelos moleculares que relacionam as posições das partículas com as suas interacções são elaborados no âmbito duma estatística não-quântica.

As moléculas estão, nos líquidos, suficientemente próximas umas das outras para que não seja viável a aproximação de desprezar, como muitas vezes se faz nos gases, influência das moléculas vizinhas sobre a dinâmica duma determinada molécula. A contagem e a avaliação das interacções moleculares, incoerentes na maior parte dos casos (1), que se exercem entre partículas situadas a distâncias mútuas muito diferentes umas das outras, não pode, no entanto, ser feita exactamente como se faz nos sólidos cristalinos. Constroem-se modelos moleculares *ad hoc* e para que a interpretação por meio destes modelos seja viável procura reduzir-se ao mínimo que for possível o número de moléculas intervenientes no estabelecimento das equações que relacionam posições e forças.

Para relacionar os valores numéricos de diferentes propriedades de equilíbrio e de diferentes propriedades de transporte das soluções tem sido largamente utilizada a *aproximação esférica média* na elaboração do *modelo primitivo dos electrólitos* (4). Parte-se da equação introduzida por Ornstein e Zernike (5) no estudo da difusão da luz utilizando uma aproximação já usada também por Debye e Hückel (6) ao fazer intervir as interacções entre os iões e as moléculas de água: admite-se pois que a presença da água entre os iões dissolvidos pode ser tomada em conta reduzindo

Original recebido para publicação em 20/2/84

apenas dum certo factor o valor das forças electrostáticas entre os iões. Este factor, diferente de caso para caso, introduz na dinâmica intermolecular a influência da polarização electrostática dipolar da água líquida sob a acção do campo eléctrico dos iões dissolvidos. As equações integrais que intervêm na estrutura teórica do modelo primitivo referem-se somente às correlações de posição entre os iões dissolvidos.

Para escrever as equações integrais do *modelo primitivo* convém introduzir as funções de correlação (7) para um fluido de moléculas monoatómicas que contém uma só espécie de átomos. Se no seio deste fluido considerarmos em presença um do outro dois elementos de volume $d\tau_i$ e $d\tau_k$ à distância r_{ik} a probabilidade microscópia dp_{ik} de existir um átomo no interior de cada um dos dois elementos de volume é proporcional ao produto dos elementos de volume:

$$dp_{ik} = n(r_{ik})\ d\tau_i\ d\tau_k \qquad [1]$$

O fluido é isótropo $n(r_{ik})$ depende só da grandeza da distância r_{ik} e, para elevados valores de r_{ik}, n_{ik} tenderá para ρ^2 em que ρ é o número médio de átomos por unidade de volume. A função de distribuição radial $g(r_{ik})$ introduz-se a partir da relação

$$n(r_{ik}) = \rho^2\ g(r_{ik}) \qquad [2]$$

sendo então

$$\lim_{r_{ik} \to \infty} g(r_{ik}) = 1 \qquad [3]$$

Define-se função de correlação mútua $h(r_{ik})$ pela relação:

$$h(r_{ik}) = g(r_{ik}) - 1 \qquad [4]$$

A equação de Ornstein e Zernike estabelece que o valor desta função de correlação mútua pode ser obtida pela cooperação de numerosas contribuições: uma delas, a contribuição $c(r_{ik})$ a que se chama *directa,* em que intervirá exclusivamente o par átomo **i** – átomo **k**, e as outras contribuições, indirectas, que se obtêm contando com as influências de todos os outros átomos **l** que servem de intermediários entre os átomos **i** e o átomo **k**.

$$h(r_{ik}) = c(r_{ik}) + \int h(r_{il})\ c(r_{kl})\ d\tau \qquad [5]$$

em que o integral se extende a todo o volume τ_l do fluido considerado.

Admite-se que é a função de correlação mútua $c(r_{ik})$ que está relacionada de maneira mais directa com a função potencial das forças interatómicas. As soluções das equações integrais [5] dependem obviamente da lei de forças que nelas se faz intervir por intermédio de $c(r_{ik})$.

Para definir o chamado *modelo primitivo dos electrólitos* parte-se da hipótese de que os iões são esferas rígidas de raios R_i e considera-se que $c(r_{ik})$ varia na razão inversa da distância, para valores de $r_{ik} > R_i + R_k$. É nesta constante de proporcionalidade que se faz intervir a redução da intensidade das forças por influência da água intersticial, introduzindo uma *constante dieléctrica* do solvente. Este modelo tem sido aperfeiçoado ultimamente (8-10) e tem conduzido a resultados satisfatórios para uma extensa gama de concentrações (11); continua a ser elaborado para poder prescindir-se dalgumas restrições da sua definição (12), e tem sido comparado com outros modelos propostos (13-15). Outros cálculos têm sido empreendidos para os líquidos iónicos; para obter uma lista de artigos recentes sobre o assunto aconselha-se a leitura de (16).

Pondere-se a aplicação deste modelo a soluções altamente concentradas em que o número de moléculas de água por ião dissolvido anda à volta de vinte, ou menos. As aproximações inerentes ao modelo parecem pouco plausíveis porque, situando-se os aniões e os catiões muito perto uns dos outros, é muito elevado o valor do campo eléctrico que criam entre eles e não parece óbvio que a sua polarizabilidade ou a estrutura quadripolar da molécula de água possam ser ignoradas. Objecções umas semelhantes outras diferentes foram já apontadas por diversos autores (17 - 19) a propósito da teoria de Debye e Hückel, foram já indicadas muitas vezes e pareceu oportuno retomá-las aqui com a transcrição de (20):

"... a teoria supõe que os iões negativos — por exemplo — que fazem parte do cortejo de um ião positivo se movem com a mesma facilidade a pequenas distâncias ou a grandes distâncias do ião central; e o conhecimento da estrutura eléctrica da molécula de água sugere que as camadas do dissolvente que estão mais próximas do catião devem ser mais cerradas, e portanto menos acessíveis ao livre percurso dos iões negativos (13). Por outro lado os iões também operam, para além desta reorganização cerrada da água adjacente — porventura na segunda e terceira camadas de moléculas de água em torno do ião — uma desagregação da rede quase tetraédrica do líquido, devida à alteração do campo intermolecular que eles promovem; isto facilitará o acesso dos iões que constituem a nuvem do catião.

Os iões das camadas interiores da nuvem iónica serão certamente influenciados pelas forças de dispersão que se tornam consideráveis para essas distâncias entre os iões (17).

A teoria não é suficientemente discriminativa das espécies electrolíticas em presença e é de prever que os valores calculados dependam da natureza dos sais —sejam os mesmos para todos os nitratos, os mesmos para todos os cloretos, mas sejam diferentes dos nitratos para os cloretos (19)..."

A HIDRATAÇÃO DOS IÕES: A DETERMINAÇÃO DA FORMA DOS HIDRATOS

Em face do que atrás foi dito a propósito da insuficiência do modelo primitivo na interpretação da es-

TABELA I — Volume aparente de alguns iões em solução aquosa (21)

Ião	Vol. apar. em solução A^3 / Ião	Ião	Vol. apar. em solução A^3 / Ião	Ião	Vol. apar. em solução A^3 / Ião	Ião	Vol. apar. em solução A^3 / Ião
H^+	—8	Ba^{++}	—33	OH^-	+15	COH_3^-	+45
Li^+	—8	Al^{+++}	—87	F^-	+16	ClO_3^-	+61
Na^+	—8,5	Mn^{++}	—41	Cl^-	+37	BrO_3^-	+64
K^+	+8	Fe^{++}	—39	Br^-	+47	IO_3^-	+43
Rb^+	+15,5	Co^{++}	—48	I^-	+66	SO_3^{--}	+28
Cs^+	+27	Ni^{++}	—66	SH^-	+40	SO_4^{--}	+39
NH^+	+12	Cu^{++}	—50	CN^-	+41	SeO_4^{--}	+46
Be^{++}	—42	Zn^{++}	—56	NO^-	+52	PO_4H_2	+55
Mg^{++}	—48	Fe^{+++}	—77	CNS^-	+72	MnO_4^-	+80
Ca^{++}	—45	Cr^{+++}	—93	NO_3^-	+38	CrO_4^{--}	+45
Sr^{++}	—44			CO_3^-	+ 7		

trutura das soluções iónicas concentradas compreende-se que o fenómeno da hidratação tenha despertado e continue a despertar um grande interesse científico. A hidratação dos iões em solução ou seja a reorganização da estrutura da água em torno dos iões dissolvidos pode revelar-se simplesmente pela alteração que sofre o volume da solução aquosa por cada molécula aquosa de soluto (20, 21), Tabela 1.

A presença de iões de volume negativo mostra que a estrutura tetraédrica da água líquida — que é uma estrutura pouco densa — foi destruída e que as moléculas de água foram solicitadas para um agrupamento muito mais cerrado; como é óbvio são os catiões pequenos e mais fortemente carregados que apresentam volumes aparentes negativos quando em solução aquosa. A reorganização introduzida pelos aniões na água líquida é menos marcada porque o mecanismo de coordenação é diferente*.

A investigação de propriedades como o volume iónico aparente das espécies dissolvidas, a compressibilidade ou a viscosidade das soluções electrolíticas revelam duma maneira inequívoca o fenómeno da hidratação dos iões mas não poderão fornecer mais que uma indicação qualitativa. Os iões exercem de facto sobre as moléculas de água do dissolvente duas acções diferentes: uma sobre a primeira camada de hidratação reduzindo muito o volume ocupado pela moléculas de água porque estas ficam electrostaticamente comprimidas; outras ao nível das restantes camadas libertando-as da estrutura tetraédrica e aumentando assim o volume (aparente) que elas ocupam como atráas foi dito.

Tem, por isso, muito interesse a investigação de propriedades dependentes só da primeira camada de moléculas de água adjacentes aos iões. Se estas moléculas de água agregadas aos iões se organizarem em estados de vibração própria, quase independentes das oscilações das moléculas que as rodeiam de perto, a espectroscopia do efeito de Raman e a do infra-vermelho podem fornecer resultados muito importantes relativamente às propriedades de simetria do complexo assim constituído e relativamente às forças entre as partículas que o formam. As investigações por meio da espectroscopia do efeito de Raman da estrutura de complexos de hidratação constituídos por uma camada de moléculas de água aderentes aos catiões metálicos foram iniciadas por António da Silveira (22) em 1932. Este autor conseguiu observar as bandas que individualizaram o complexo octaédrico $Me(H_2O)_6$ em soluções de sais de alumínio, de cobre e de zinco. Os resultados experimentais de A. da Silveira foram confirmados por J. P. Mathieu (23), por R. Lafont (24) e por D. E. Irish (25). As investigações, por espectroscopia do efeito de Raman foram retomadas no Laboratório de Física do Instituto Superior Técnico (26) onde foi construída uma montagem apropriada às delicadas medidas de despolarização que são decisivas para a elaboração de conclusões acerca da simetria dos edifícios moleculares estudados pelo efeito de Raman. Aí se determinaram entre 1955 e 1960 as frequências e as despolarizações das bandas observadas no espectro de Raman das soluções de cloreto de alumínio e de cloreto de magnésio em água pesada, o que até então não tinha sido feito. Estes resultados citados mais tarde em livros de revisão (27, 28) e em publicações periódicas (29, 30), permitiram fundamentar a existência, no seio duma solução aquosa, líquida, de agregados moleculares de estrutura relativamente bem definida constituídos pela coordenação de um determinado número de moléculas de água em torno de certos catiões metálicos. Foram prosseguidas mais tarde estas investigações com outros catiões metálicos (31) em condições experimentais diferentes (32) e utilizando técnicas experimentais mais aperfeiçoadas (33). Espera-se poderem obter-se em breve resultados interessantes não só sobre a estrutura das soluções como também sobre as propriedades da molécula de água, na água líquida. "... Quando coordenada pelo catião a molécula de água é submetida a um campo eléctrico intenso que rompe a estrutura tetraédrica que se atribue à água líquida e ao gelo; fica assim numa situação

(*) *Nestas soluções supõe-se que não há complexos mistos em cuja estrutura intervêm o anião e o catião como acontece, por exemplo, em soluções aquosas concentradas de sais halogéneos de índio (veja as últimas páginas deste artigo).*

TABELA II — Secção eficaz total de difusão da luz

Difusão	Substância	Radiamento	Secção eficaz (cm^2)	Referência
Rayleigh	ar	$\lambda = 4.358$ A	6.10^{-29}	(44)
Raman	$C_6H_5NO_2$	$\Delta\nu = 1.345\ cm^{-1}$	6.10^{-30}	(45)
Raman	CS_2	$\Delta\nu = 656\ cm^{-1}$	$\sim 10^{-29}$	(46)

de destaque que se presta a um estudo individual das suas propriedades, sem alteração muito sensível, ao que parece, da sua estrutura intramolecular..." (20).

Terá sentido definir no seio do líquido agregados intermoleculares de vida média determinada, isto é, será possível atribuir às distâncias médias entre duas moléculas que num certo instante fazem parte destes hipotéticos agregados, uma persistência, ao longo do tempo, maior que a das outras distâncias intermoleculares da solução agitada termicamente? A investigação da existência de agregados intermoleculares assim definidos seria, pensa-se, uma viá de determinação da estrutura da solução.

À primeira vista parece até que pode ser tentada uma estimativa da vida média destes agregados intermoleculares, os hidratos, confrontando os valores da energia de coordenação de N+1 moléculas de água (ao catião por exemplo), com a energia de coordenação de N moléculas de água (ao mesmo catião) considerada como a energia mínima do seu entorno, utilizando uma expressão suficientemente aproximada da energia potencial do complexo. A vida média é, obviamente, considerada como o intervalo de tempo durante o qual determinadas N moléculas de água se mantêm coordenadas ao catião — interrompe-se a vida média do complexo quando o catião perde uma molécula de água ou quando passa a coordenar mais uma molécula de água na sua primeira camada de hidratação. Mas as tentativas que até agora foram feitas para obter a diferença entre os valores das energias relativas a diferentes números de moléculas de água coordenadas dificilmente permitem obter uma estimativa ainda que grosseira da duração da vida média dado o precário conhecimento das forças intermoleculares. Parece poder concluir-se, no entanto, com base nestas considerações que a estabilidade dum "hidrato electrostático" será maior sempre que o ião seja pequeno e fortemente carregado: será então maior a diferença entre os valores das energias relativas a **N** e a **N+1** moléculas de água, coordenadas. Pode mostrar-se que será antes o conhecimento da duração da vida média destes agregados que poderá fornecer indicações úteis acerca das interacções moleculares que se estabelecem no seio da solução *. A duração da vida média dos hidratos em solução tem sido estimada por diversos métodos entre os quais se mencionam os que utilizam as experiências de relaxação e as de ressonância magnética nuclear (34, 35).

(*) *Este assunto foi discutido pelo autor num Seminário realizado em 1966 no Laboratório de Física do Instituto Superior Técnico.*

A observação dum espectro de Raman idêntico ou quase idêntico nas soluções de diversos sais dum mesmo catião — nas soluções de nitrato de alumínio e nas soluções de cloreto de alumínio — e que é diferente de catião para catião — das soluções de nitrato de magnésio para soluções de nitrato de alumínio, por exemplo — parece sugerir que existe, de facto, uma estrutura molecular estabelecida por cada catião. A persistência das bandas de Raman quando a concentração diminue garante a presença da estrutura intermolecular nas soluções diluídas (20) porque a intensidade das bandas diminue sensivelmente segundo a mesma lei que a concentração do catião. A espectroscopia do efeito de Raman, que se supõe que o leitor sumariamente conhece, fornece então os valores das frequências e as despolarizações de bandas que podem atribuir-se a agregados moleculares de constituição, forma e simetria compatíveis com a constituição, forma e simetria dos agregados que, se observam, por meio da difracção dos raios X, em torno dos mesmos catiões nos respectivos sais hidratados.

A análise da estrutura dos hidratos no âmbito da Mecânica Quântica fazendo intervir de maneira mais explícita o comportamento dos electrões nas propriedades do agregado raramente tem sido tentada dada a complexidade das equações que se obtêm. Nalguns trabalhos conhecidos (36), cujo objectivo é o de terminar a energia do hidrato, tem sido desprezado a influência dos aniões vizinhos o que não parece que seja aceitável para tentar interpretar os nossos resultados experimentais. Em nenhum deles se tenta calcular a partir dos modelos os valores das frequências de vibração dos complexos que têm sido medidas nos espectros de Raman observados com as soluções aquosas de que nos temos ocupado. Tem muito interesse investigar até que ponto podem as forças entre as moléculas de água ser consideradas aditivas (36, 38), até que ponto os valores numéricos de propriedades como a polarizabilidade (39, 40), os momentos multipolares, as cargas iónicas, medidas ou calculadas quando as substâncias se consideram no estado gasoso, podem ser utilizadas para interpretar satisfatoriamente as nossas experiências feitas sobre líquidos. Mas isto não foi ainda feito.

Na interpretação das experiências de difusão da luz pelos meios transparentes, aqui referidas, adopta-se como tem vindo a fazer-se há muito (41, 42), a interpretação quântica de G. Placzek (43).

A utilização de feixes de luz provenientes dos 'lasers' de funcionamento contínuo usados correntemente para a determinação das estruturas moleculares

TABELA III

Energia de transição ($h\nu$) entre diferentes estados de vibração-rotação na molécula de hidrogénio.
(Indicam-se também as diferenças ($\Delta\nu$) entre a frequência das bandas de Raman correspondentes às transições e a frequência do radiamento que excita o fenómeno da difusão. Para dar uma ordem de grandeza da extensão do espectro de Raman no visível recorda-se que uma diferença de frequência $\Delta\nu = 200\ cm^{-1}$ corresponde a um afastamento de aproximadamente 50 Å na região espectral de 5.000 Å — radiamento verde.

Referência dos estados de vibração-rotação entre os quais se dá a transição		Energia da transição $h\nu$ 10^{-14} erg/molécula		Diferença de frequências $\Delta\nu$ (cm^{-1})	
de vibração	de rotação	calc.	obs.	calc.	obs.
0 → 0	0 → 2	7,044	7,034	354,6	354,1
	1 → 3	11,667	11,671	587,3	587,5
	2 → 4	16,178	16,178	814,4	814,4
	3 → 5	20,538	20,552	1.033,9	1.034,6
3 → 1	3 → 1	70,895	70,895	3.568,9	3.568,9
	2 → 0	75,635	75,633	3.807,5	3.807,4
	0 → 0	82,679	82,679	4.162,1	4.162,1
	1 → 1	82,562	82,558	4.156,2	4.156,0
	0 → 2	89,373	89,359	4.449,1	4.498,4
	1 → 3	93,646	93,628	4.714,2	4.713,3

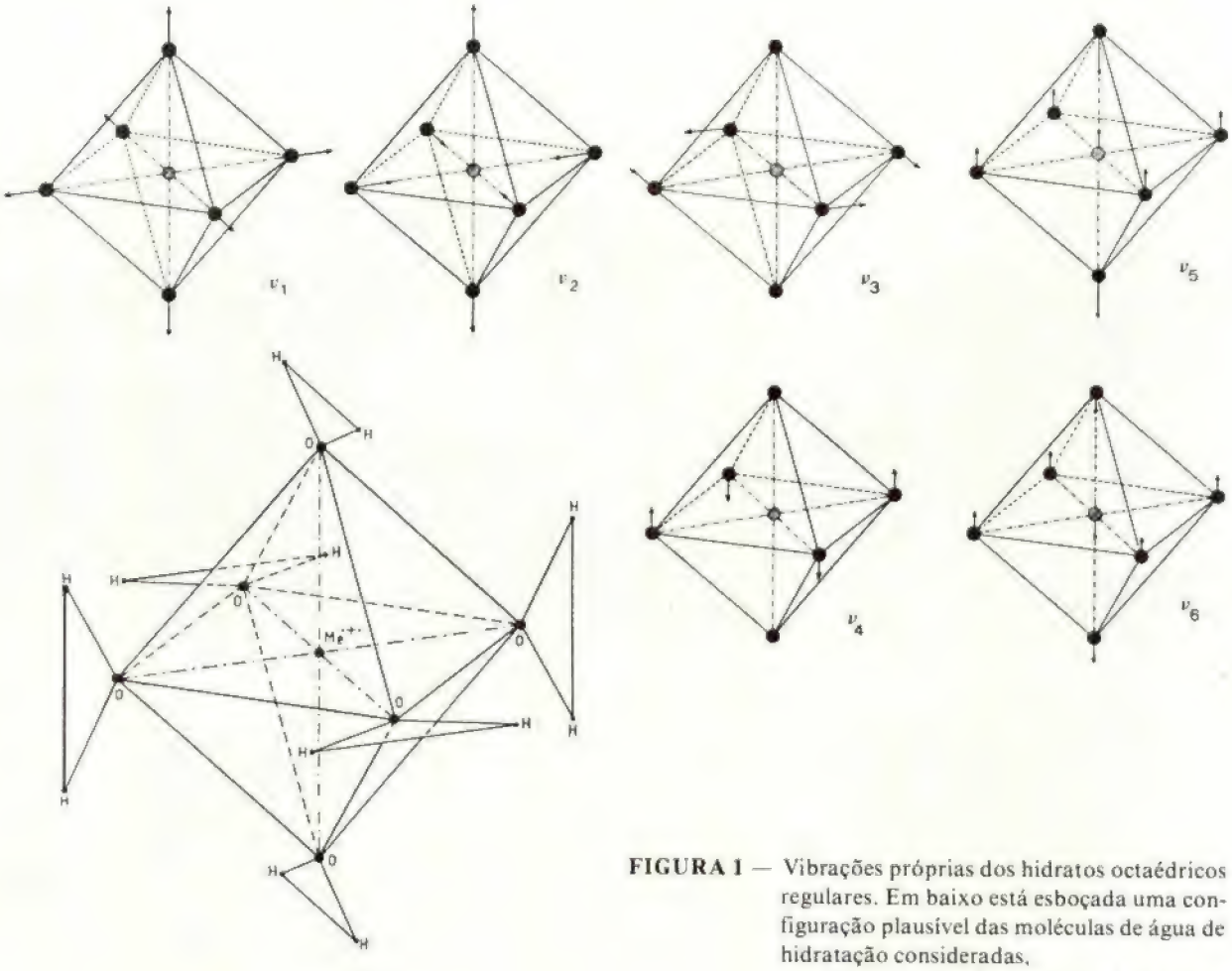


FIGURA 1 — Vibrações próprias dos hidratos octaédricos regulares. Em baixo está esboçada uma configuração plausível das moléculas de água de hidratação consideradas, com as suas dimensões aproximadas à escala das dos hidratos de alumínio e de magnésio.

TABELA IV

Frequência e grau de despolarização das bandas de Raman dos hidratos do magnésio-ião e do alumínio-ião em solução aquosa (20)

$Mg\ Cl_2$ (sol. em H_2O)	b_1 (D)			b_2			b_3 (P)		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
7,2 N	240	*dp*	7?	315	*dp*	0	361	$<0,2$	7
3,7	240	*dp*	?		?		363	$<0,2$	4
1,4	—			—			360	*p*	0
$Mg\ (NO_3)_2$ (sol. em H_2O)	b_1			b_2			b_3		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
7,6 N	240	*dp*	7?	315	*dp*	0	365	$<0,2$	7
2,3		?		—			365	*p*	
$Mg\ SO_4$ (sol. em H_2O)	b_1			b_2			b_3		
conc.	freq.	pol.		freq.	pol.		freq.	pol.	
5,2 N	240	*dp*			?		365	$<0,2$	
1,5	?			—			365	*p*	
$Mg\ Cl_2$ (sol. em D_2O)	b_1			b_2			b_3		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
4,2 N	240	*dp*	7?		?		344	$<0,2$	4
$Al\ Cl_3$ (sol. em H_2O)	b'_1 (D)			b'_2			b'_3 (P)		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
6,9 N	340	0,8	8	447	*dp*	1	526	$<0,2$	6
5,6	340	0,8		447	*dp*		525	$<0,2$	
1,0	340?	*dp*		—			52	*p*	
$Al\ (NO_3)_3$ (sol. em H_2O)	b'_1			b'_2			b'_3		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
7,1 N	342	0,8	8	447	*dp*	1	524	$<0,2$	6
5,1	343	0,8	4,5	446	*dp*	1	524	$<0,2$	4,5
2,4	343	*dp*	2	452?		0	524	*p*	2
$Al_2\ (SO_4)_3$ (sol. em H_2O)	b'_1			b'_2			b'_3		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
6,2 N	339	0,8	8	—			520	$<0,2$	6
1,5	338?	*dp*		—			523?	*p*	
$Al\ Cl_3$ (sol. em D_2O)	b'_1			b'_2			b'_3		
conc.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.	freq.	pol.	int.
4,6 N	313	0,8	8	433	*dp*	1	503	$<0,2$	6

As frequências medidas em cm^{-1} podem considerar-se exactas a menos de 3 unidades. Os factores de despolarização podem considerar-se exactos a menos de 0,1. Só dentro das observações feitas sobre as diversas concentrações da solução de um determinado sal, têm significado relativo os números indicados que exprimem as medidas de intensidade. As observações foram feitas a temperaturas vizinhas de 20° C entre 17° C e 23° C; para a solução de $(SO_4)_3\ Al_2$, de 5,2 N, verificou-se que o espectro de Raman não sofria alteração entre 20° C e 40° C.

TABELA V

Soluções aquosas concentradas de sais inorgânicos dalguns catiões metálicos em que foi investigada (59), por meio da difracção dos raios X, a existência de correlações de posição entre os hidratos dos catiões.

M — molaridade, d — densidade, s_0 — raio do máximo de interferência observado na figura de difracção na região de 1 Å^{-1} que se atribui às correlações entre as posições dos hidratos dos catiões.

	Soluções	d	Mol. H_2O por catião	s_0 (Å^{-1})
$MgCl_2$	4,97 M	1,34 (20° C)	9,7	0,98
	3,41 M	1,23 (23° C)	14,7	0,89
	2,58 M	1,18 (16° C)	20,1	0,84
	1,74 M	1,13 (16° C)	30,6	0,69
$Mg(NO_3)_2$	3,80 M	1,38 (24° C)	11,8	?
	1,92 M	1,20 (24° C)	26,4	?
$MgBr_2$	4,60 M	1,65 (23° C)	9,8	—
	2,34 M	1,34 (23° C)	21,7	—
$AlCl_3$	3,06 M	1,32 (19° C)	16,5	0,82
	2,06 M	1,22 (20° C)	25,5	0,73
	1,56 M	1,17 (24° C)	34,2	0,66
	0,97 M	1,08 (15° C)	54,3	0,58
$Al(NO_3)_3$	2,67 M	1,39 (24° C)	17,1	0,81
	1,36 M	1,23 (15° C)	38,5	0,69
	0,95 M	1,16 (15° C)	55,7	0,54
$AlBr_3$	2,26 M	1,64 (21° C)	25,4	—
	1,72 M	1,49 (19° C)	33,3	—
	1,26 M	1,37 (19° C)	44,9	—
$InCl_3$	4,78 M	1,79 (18° C)	18,5	1,02
	1,88 M	1,34 (18° C)	27,3	0,77
Li_2SO_4	2,54 M	1,22 (20° C)	20,4	0,95
Cs_2SO_4	2,31 M	1,67 (20° C)	20,1	—

(efeitos não estimulados) não altera apreciavelmente o equilíbrio termodinâmico do especímen pois a intensidade do feixe raramente ultrapassa 1 watt/mm^2; para o verificar basta recordar que é pequeno o valor da secção eficaz da difusão elástica ou inelástica da difusão do radiamento electromagnético de frequência compreendida no intervalo do espectro visível; na tabela II indicam-se ordens de grandeza para a difusão de Rayleigh e para a difusão de Raman.

Para tentar resolver os problemas de estrutura dos líquidos aqui referidos admitiu-se que no fluido as interacções das moléculas alteram pouco a estrutura de cada uma delas. Pode estão fazer-se a descrição do processo de difusão da luz considerando as interferências dos radiamentos electromagnéticos difundidos por cada molécula que se representa, na maior parte dos casos pela sua polarização dipolar. A figura de interferência da luz difundida obtida por campo electromagnético que foi modulado pelas oscilações moleculares poderá ser analisada em diversos intervalos espectrais. Na tabela III indicam-se os valores da energia necessária para que ocorram transições do estado fundamental da molécula de hidrogénio (47) para situações de nível energético mais elevado.

Consideram-se aqui só transições de estados de vibração - rotação (das moléculas) para outros estados de vibração - rotação das moléculas mantendo-se o estado electrónico pois o efeito de Raman electrónico observado nos cristais (48) não parece ser de provável observação nas nossas condições experimentais em que se investiga a estrutura dos líquidos. As modificações do valor da polarizabilidade dipolar das moléculas permitem interpretar correctamente os valores das intensidades obtidas para as diferentes componentes espectrais. Não nos referiremos aos perfis das bandas observadas e assim interessa, no exemplo que se dá a seguir, relacionar as modificações da difusão da luz com as vibrações próprias das moléculas da substância transparente (efeito de Raman devido às vibrações moleculares).

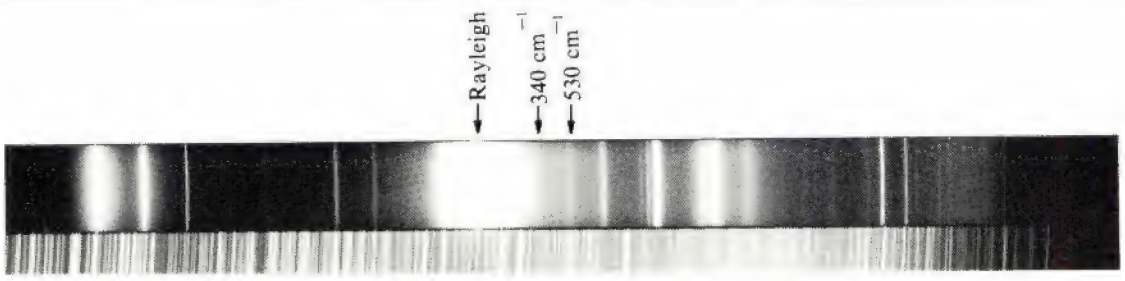


FIGURA 2 — Espectro de Raman duma solução aquosa concentrada de nitrato de alumínio (20). Vê-se no espectro, à esquerda, a intensa banda de difusão, de Rayleigh, excitada pela radiamento indigo (4.358 A) do mercúrio. As bandas de Raman do hidrato estão indicadas com as setas junto das quais se lêem as respectivas frequências. Vêem-se outras bandas de Raman não assinaladas que são devidas às vibrações moleculares da H_2O e do NO_3. O espectro de riscas que se junta põe inferiormente ao espectro de Raman destina-se a calibrar, para efeitos de medição das frequências o espectro de Raman; é o espectro de emissão do arco de Fe (ferro).

Considerem-se as investigações sobre a estrutura das soluções aquosas de sais inorgânicos de alumínio. As experiências de difracção dos raios X feitas com cristais de cloreto de alumínio mostram que o catião alumínio está imediatamente rodeado de seis moléculas de água à distância de 1,87 A (49) formando um octaedro regular. Se se admitir que numa solução aquosa existem hidratos octaédricos autónomos, no sentido de poderem as suas vibrações internas ser consideradas como quase independentes das oscilações e das colisões das partículas circundantes, considerar-se-á para a análise do efeito de Raman da solução aquosa e em primeira aproximação a polarizabilidade dipolar deste agregado octaédrico. As suas oscilações próprias, admitindo que as moléculas de água coordenadas são quase pontuais estão representadas na fig. 1. Entre as seis só as primeiras três são activas as três últimas são inactivas no efeito de Raman. Uma análise que já foi feita (20) permitiu mostrar que, das três primeiras vibrações activas, a ν_2, é menos activa que as outras duas, que a vibração ν_1 corresponderá a uma banda polarizada e a vibração ν_3 a uma banda despolarizada. As experiências feitas no Laboratório de Física do IST, confirmaram estas previsões (banda P e D das tabelas IV): existem de facto no espectro de Raman das diversas soluções aquosas de sais inorgânicos de alumínio, sais em que intervêm diversos aniões, duas bandas relativamente intensas, que se não encontram em soluções doutro catião, e que têm quase a mesma frequência seja qual for o anião ou seja qual for a concentração do soluto: uma é polarizada, corresponde à vibração ν_1, a outra é despolarizada, corresponderá à vibração ν_3. Pode pôr-se uma dúvida: o catião coordenará de facto moléculas de água ou produtos da decomposição das moléculas de água — grupos HO, por exemplo. Verifique-se, para obter a resposta a esta pergunta, que a alteração do valor das frequências que se observam ao comparar os espectros de Raman de duas soluções do mesmo sal, em água leve e em água pesada, favorece a hipótese da participação das moléculas de água relativamente à de quaisquer outros produtos de decomposição da molécula H_2O; basta para o efeito fazer um cálculo baseado nos valores das massas das partículas coordenadas *.

Pode acrescentar-se ainda uma confirmação da hipótese de atribuição das vibrações (fig. 1) com base nas observações da despolarização das bandas às bandas de Raman observadas. Como na vibração ν_3 dos hidratos de H_2O e dos hidratos de D_2O os coeficientes de inércia com que intervêm as moléculas de água estão entre si numa razão que é maior que a razão das massas respectivas os valores das frequências das bandas ν_3 (despolarizadas) dos dois tipos de hidratos — de H_2O e de D_2O — deverão ser mais afastados um do outro que os valores das bandas ν_1 (polarizadas) em que os coeficientes de inércia são quase iguais aos valores das massas. A experiência confirma claramente esta previsão como pode verificar-se nas tabelas IV.

Nas montagens experimentais em que se pretende estudar a difusão molecular da luz um dos mais importantes porventura o mais importante, problema que

(*) *Observa-se, e certo, uma ligeira discordância, de cerca de 1%, entre o valor experimental e o valor calculado aproximadamente, discordância que não foi ainda interpretada senão qualitativamente. Estão em curso actualmente investigações do autor e dos seus colaboradores que visam obter a interpretação precisa.*

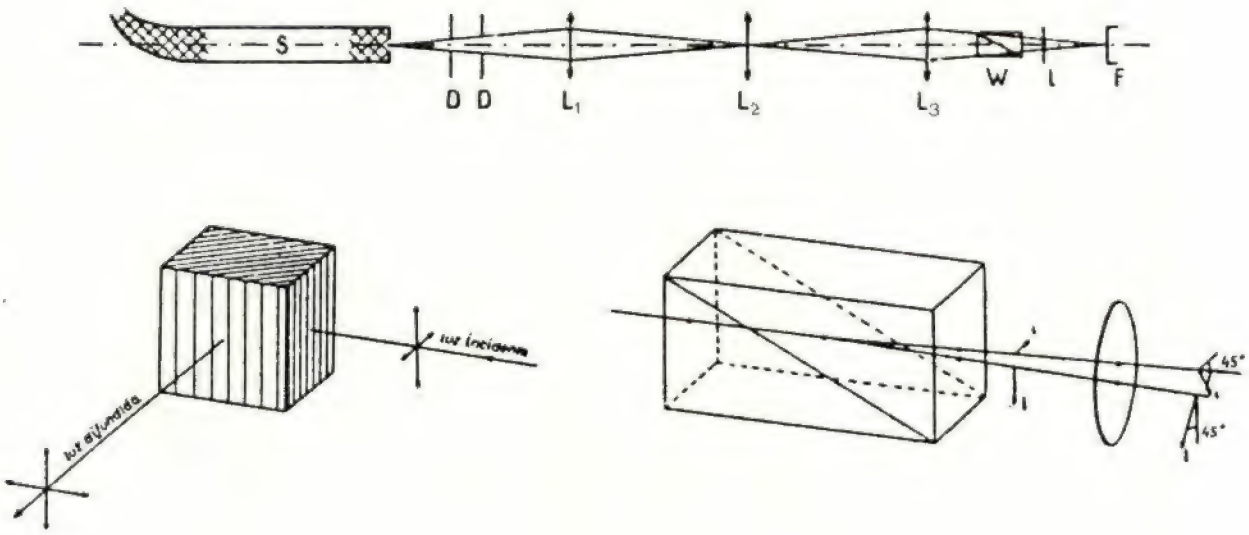


FIGURA 3 — Montagem de difusão (20): S... Solução líquida no tubo enegrecido nas suas extremidades; D, D... diafragmas que eviram a luz parasita; L_1 L_2 L_3 ... lentes colectoras do radiamento difundido. W. prisma birrefringente, de Wollaston; l ... lâmina meia-onda, que roda de 45 °a direcção de polarização dos vectores da onda difundida para que o espectrógrafo forneça valores correctos da relação entre a intensidade **i** e a intensidade **I** destes vectores; F... — fenda do espectrógrafo. Em baixo, à esquerda, indica-se que a difusão é observada a 90° com o feixe incidente. Em baixo, à direita, mostra-se como o prisma birrefringente, W e a lâmina meia-onda l desdobram o feixe de luz difundida em dois feixes, **i** e **I**, ligeiramente divergentes.

tem que se resolver é o da eliminação da luz parasita porque a intensidade da luz difundida é cerca de 10^{-13} da intensidade da luz incidente supondo que o especímen é um cubo com 1 cm de aresta; o radiamento de Raman por sua vez tem a intensidade que é da ordem de grandeza de 1% da intensidade da luz difundida (fig. 2). O especímen tem de ser opticamente puro e para isso têm de eliminar-se as poeiras do líquido a investigar por meio de ultrafitrações repetidas por filtros cujos poros têm dimensões da ordem de alguns mícrons. As reflexões e as refracções internas da luz incidente, devem ser também eliminadas (fig. 3) para que o detector não seja atingido por luz que não é difundida pela substância. A birrefringência das paredes de vidro de tubo que contém o líquido tem de ser mantida dentro de severas limitações para se conhecer o estado de polarização da luz incidente e o estado de polarização da luz difundida. Estas exigências tornam extremamente delicadas as medições e muito lentas as observações. Por sua vez o número de observações tem de ser elevado para comparar mutuamente os valores numéricos obtidos.

A INVESTIGAÇÃO DE CORRELAÇÕES DE POSIÇÃO ENTRE OS IÕES NOS ELECTRÓLITOS

Na interpretação das experiências de difusão do radiamento electromagnético de frequência compreendida no intervalo espectral que vai de 10^{18} a 10^{19} Hz, que interessam para a determinação das distâncias interatómicas — as experiências de difracção dos raios X — pode prescindir-se do tratamento rigoroso baseado na Electrodinâmica Quântica: os fenómenos de que se extrae a informação relativa à estrutura interatómica são descritos com suficiente aproximação considerando só a difusão sem alteração de frequência (difusão de J.J. Thomson (50) porque é o radiamento sem alteração de frequência que produz as figuras de interferência que se vão analisar. Sobre este campo electromagnético há que introduzir uma ligeira modificação que corresponde à contribuição do efeito de Compton (difusão inelástica, incoerente).

A secção eficaz da difusão, quer elástica quer inelástica do radiamento pode ser calculada pela expressão de Klein-Nishina (51).

Pode concluir-se então que a realização de expe-

riências de difracção dos raios X, tal como sucede com as experiências de difusão da luz não altera o equilíbrio térmico do especímen.

Desenvolveram-se desde 1930 até hoje métodos de análise dos resultados das experiências de difracção dos radiamentos pelos líquidos (53, 55) que visam, como é óbvio, a comparação da figura de difracção (experimental) com a difracção que se obteria se o meio difusor se comportasse, no fenómeno de difusão, de acordo com um determinado modelo estrutural. Nuns casos faz-se a comparação directa entre os valores das intensidades das figuras de difracção obtidas; noutros casos faz-se a inversão de Fourier da sucessão de valores das intensidades obtidas, quer experimentalmente quer por cálculo a partir do modelo, e comparam-se os resultados de ambas as inversões de Fourier. O segundo método permite obter, em função da distância duma partícula central a uma qualquer das suas vizinhas, a média ponderada do número de partículas difusoras interferentes que se encontra a cada uma das distâncias; esta média é tomada sobre o conjunto das diversas partículas que existem no líquido, pois cada uma delas pode ser tomada como partícula central.

Obtêm-se então as correlações de posição entre as partículas difusoras intervenientes na estrutura — os electrões. Como os electrões se distribuem com uma densidade mais elevada junto dos núcleos atómicos é possível extrair desta função de correlação média indicações relativamente seguras da distribuição dos iões e dos átomos, uns em torno dos outros, na substância de que se investiga a estrutura. J. Waser e V. Schomaker publicaram (56) uma análise crítica deste método experimental, hoje largamente usado. É fácil concluir que, sendo os "diâmetros" dos iões livres e das moléculas de água da ordem de grandeza de 3 Å as informações seguras que a função de correlação média fornece não ultrapassam muito o valor 3 A. Para além de 3 Å a diversidade de distâncias mútuas é tão larga, isto é, há tantas correlações entre partículas diferentes a distâncias acima de 3 Å (de valores, contudo, muito vizinhos uns dos outros) que é praticamente inextrincável a análise dos resultados: tentar atribuir qualquer máximo ou qualquer inflexão da função de correlação, *função de distribuição radial*, chamada, a uma certa particularidade da estrutura do líquido é praticamente impossível.

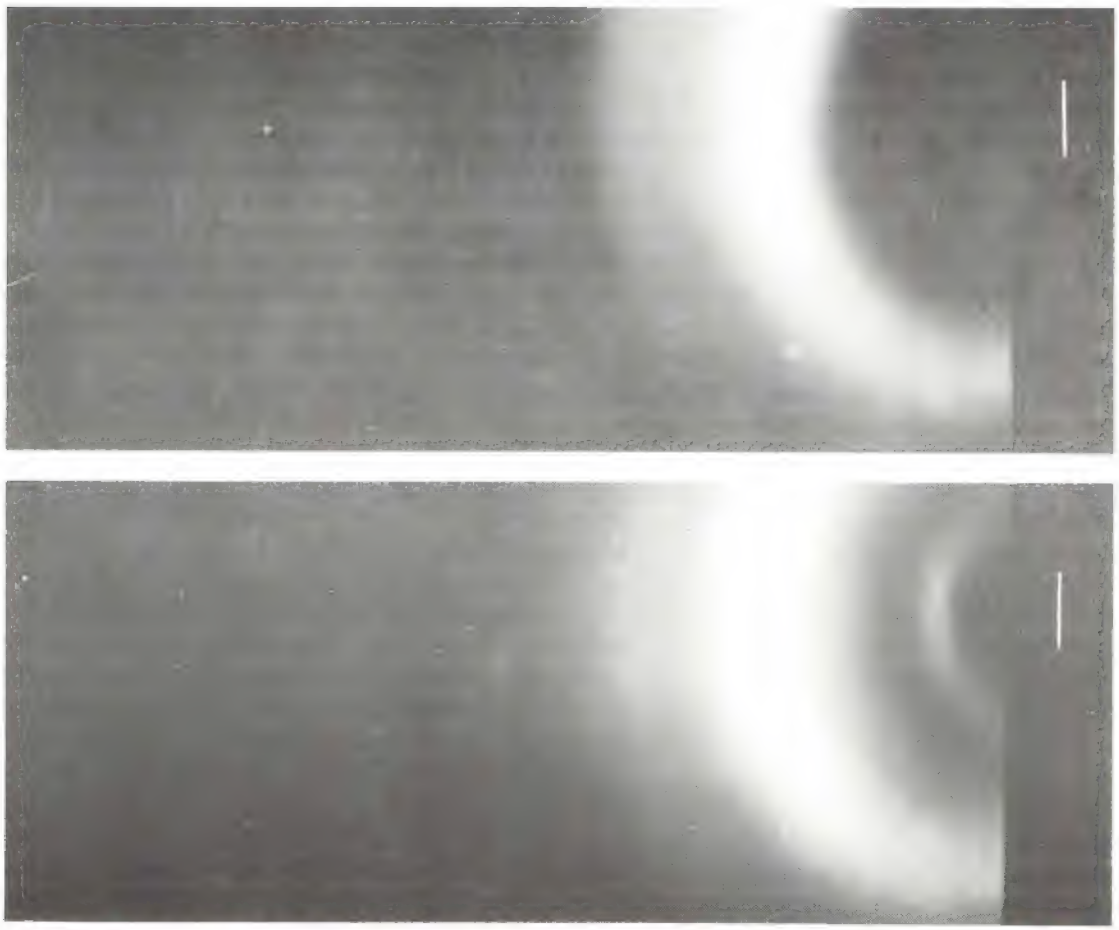


FIGURA 4 — Figura de difracção da água líquida à temperatura de 14° C (em cima). Figura de difracção duma solução aquosa 3,06 M de cloreto de alumínio, à temperatura de 14° C também (em baixo); (59). Os finos traços verticais brilhantes que se vêem no extremo da direita são as referências da posição do feixe directo — é a partir deste traço que se conta o ângulo de difracção do radiamento difundido.

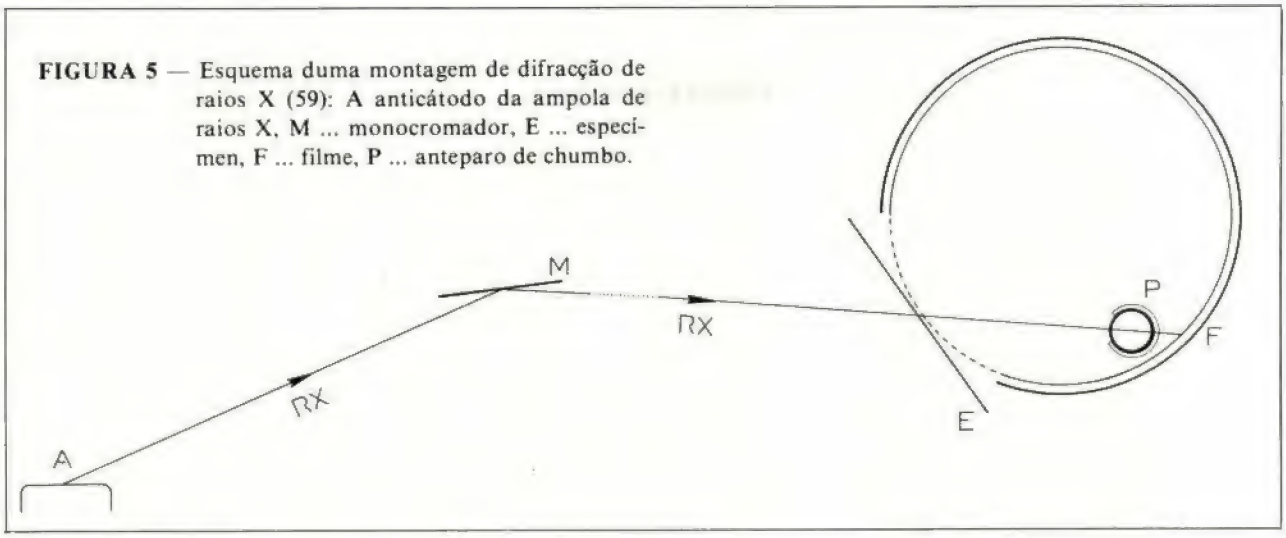


FIGURA 5 — Esquema duma montagem de difracção de raios X (59): A anticátodo da ampola de raios X, M ... monocromador, E ... especímen, F ... filme, P ... anteparo de chumbo.

O autor e os seus colaboradores têm procurado até hoje tirar partido da comparação directa da figura de difracção obtida experimentalmente e da que se obtém por cálculo, usando diversas simulações da estrutura do líquido. J.A. Prins (57) foi o primeiro a utilizar o método. Seguiram-se Schrishevskii e Dorosh (58) mais tarde. Nem um nem outro coordenavam os resultados que obtinham com os resultados de experiências de expectroscopia do efeito de Raman, como fazemos no nosso laboratório.

Na fig. 4 pode ver-se a diferença entre a difracção dos raios X por uma película de água líquida e a difracção por uma fina película duma solução muito concentrada de cloreto de alumínio. Esta é uma das soluções para cuja estrutura se obtiveram recentemente conclusões interessantes. Tem-nos sido possível determinar os valores médios das distâncias entre aniões e catiões afastados de cerca de 5 Å em soluções aquosas altamente concentradas o que até hoje não foi feito. Investiga-se a estrutura interiónica de soluções de iões muito leves, como o alumínio e o berílio, que à primeira vista não parecera possível realizar: como a densidade dos electrões junto destes catiões tem um valor ligeiramente mais elevado que o valor médio correspondente à solução é afinal viável detectar a sua posição. Podem estimar-se os valores médios das flutuações de certas distâncias intermoleculares próximas de 5 A — são da ordem de grandesa de 1,5 A nas soluções concentradas de $InBr_3$. Pode investigar-se a possibilidade de existirem, entre certas partículas não esfericamente simétricas dotadas de elevado poder difusor, correlações de orientação no seio do líquido. O alargamento do "horizonte" das nossas determinações de distâncias mútuas nos líquidos relativamente ao que se faz nos laboratórios de difracção dos raios X dos outros centros científicos foi possível porque nestes laboratórios se explora a figura de difracção do líquido somente a partir de valores do ângulo de difracção θ tais tais que sen $\theta > \lambda / 5$ (λ θ c.d.0 do radiamento utilizado, em Å); mas os nossos colaboradores podem interpretar resultados obtidos para ângulos de difracção muito menores: sen $\theta > \lambda / 10$), como se

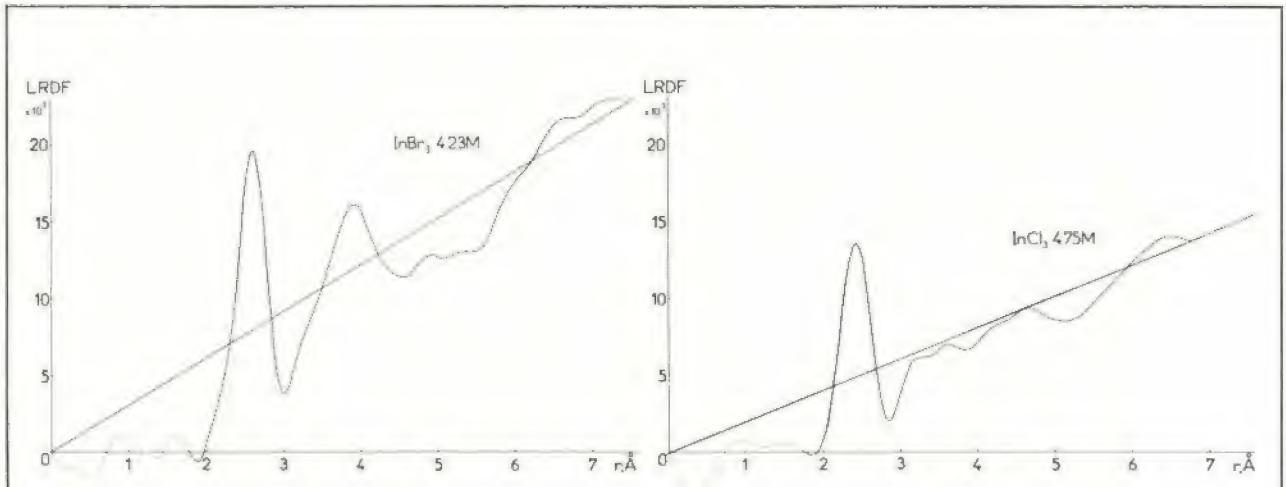


FIGURA 6 — Função de distribuição radial electrónica total (linear) obtida por inversão de Fourier da intensidade da difracção dos raios X por uma solução aquosa concentrada 4,23 M de $InBr_3$. (à esquerda): Idem para a solução aquosa concentrada 4,75 M de $InCl_3$ (à direita) (77).

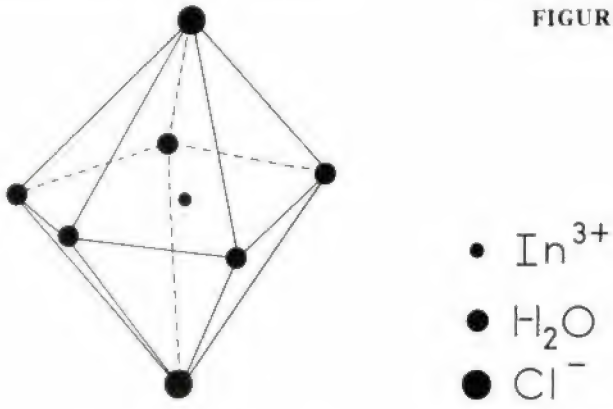


FIGURA 7 — Complexo de coordenação do catião In^{3+} com cinco moléculas de água e dois aniões coordenados.

procurará justificar mais adiante.

Numa das montagens experimentais usadas (59) (fig.5) expõe-se ao feixe de raios X uma fina película do líquido a analisar. Há que conseguir expôr uma larga superfície do especímen porque o radiamento difractado por unidade de massa é muito pouco intenso. A película deve ser fina para evitar um excessivo enfraquecimento do feixe de raios X por absorção. As paredes da célula que contém o líquido não devem introduzir apreciável difracção parasita mas devem ser suficientemente rígidas para garantir a geometria plano paralela da película líquida. A atmosfera atravessada pelo feixe difractado deve ser fracamente difusora — hélio ou ar rarefeito. Não é esta a oportunidade para discutir os múltiplos problemas que se puseram ao experimentador para conseguir no Laboratório de Física do Instituto Superior Técnico as condições essenciais para obter uma boa figura de difracção: tabela V (59); os resultados e as conclusões obtidas têm sido citadas em livros de texto e em revistas internacionais da especialidade (16, 60 — 76). A montagem experimental foi depois aperfeiçoada no laboratório do ex-Instituto de Física e Matemática.

As investigações sobre a estrutura de soluções aquosas concentradas de sais halogéneos de índio (77) poderão ilustrar a alusão que foi feita atrás à coordenação entre os resultados das experiências por meio da espectroscopia do efeito de Raman e os resultados das experiências de difracção dos raios X. A inversão de Fourier da sucessão de valores das intensidades de difracção obtida com a solução aquosa 4,23 M. de $InBr_3$ deu o resultado indicado na fig. 6 à esquerda e a inversão de Fourier (fig. 6) da intensidade de difracção obtida com a solução aquosa 4,75 M. de $InCl_3$ deu a

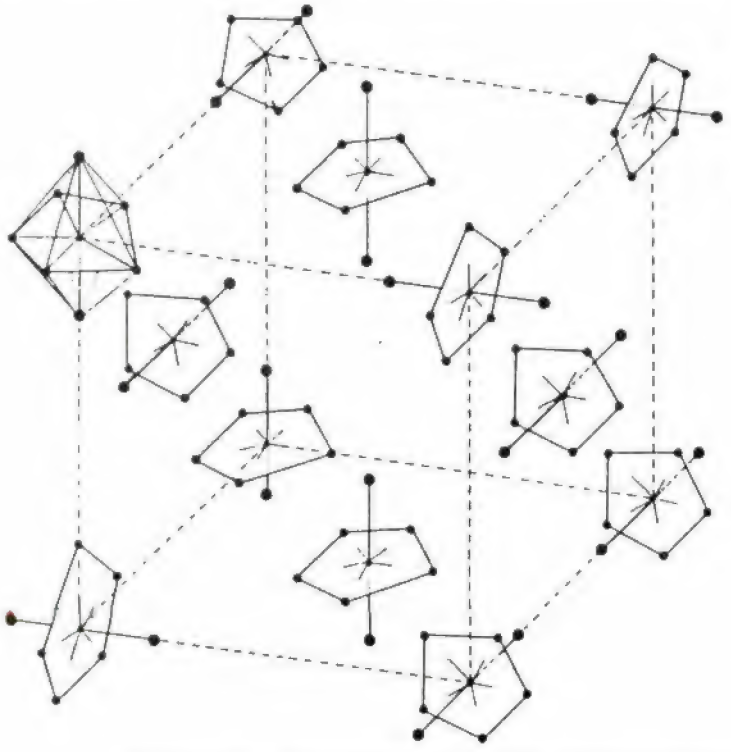


FIGURA 8

Representação esquemática da distribuição dos complexos de índio supondo-os localmente "arrumados" numa rede cúbica de faces centradas (59).

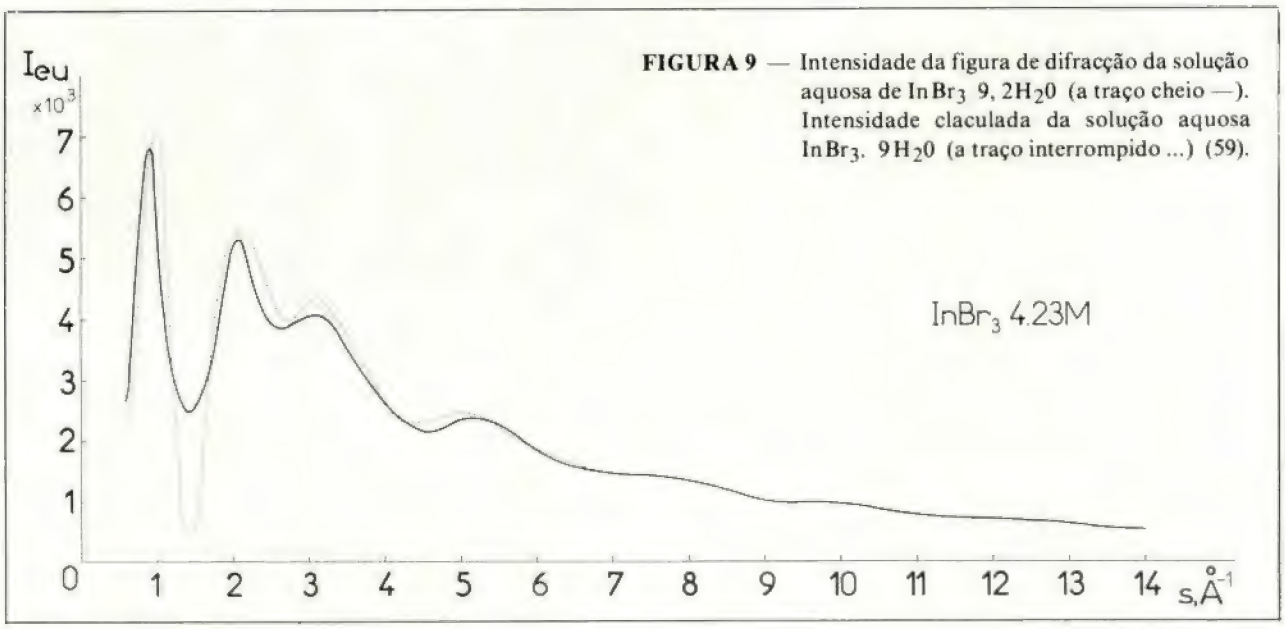


FIGURA 9 — Intensidade da figura de difracção da solução aquosa de $InBr_3$ 9, $2H_2O$ (a traço cheio —). Intensidade claculada da solução aquosa $InBr_3$. $9H_2O$ (a traço interrompido ...) (59).

curva da direita da mesma figura. Os máximos acentuados que se observam em ambas as funções na vizinhança de ν = 2,5 A estão relacionados com a estrutura da primeira camada de coordenação do catião In^{3+}. Ora as experiências de espetroscopia de Raman permitem obter espectros de Raman, muito semelhantes, em que a presença de aniões na vizinhança imediata do In^{3+} é altamente provável, dado o elevado valor da intensidade das bandas. A hipótese de que o mesmo número de aniões e o mesmo número de moléculas de água entram na constituição dos complexos de In^{3+}, em ambas as soluções limitou muito o número de modelos estruturais compatíveis com a interpretação satisfatória dos perfis das funções da fig. 6, na vizinhança de 2,5 A. Por outro lado a verificação de que um volumoso complexo de longa vida média (fig. 7) dá oscilações que produzem bandas de Raman de largura bem definida permite atribuir uma certa *impenetrabilidade* a este agregado molecular e mais uma vez limitar consideravelmente o número de modelos estruturais a construir para tentar obter uma boa concordância entre as figuras de difracção experimental e calculada. Propôs-se, depois de várias tentativas, a atribuição da estrutura (local) indicada na fig. 8 para a solução aquosa quase saturada de $InBr_3$. Na fig. 9 verifica-se que é bastante satisfatória a concordância entre as intensidades da difracção dos raios X experimental e calculada.

O autor apreciou muito ter redigido este artigo de síntese para a "TÉCNICA". Pode fazê-lo porque há anos tentou seguir uma carreira científica. Tendo decidido enveredar pela Física verificou que o Professor António da Silveira, então Director do Laboratório de Física do Instituto Superior Técnico, conseguiu criar no seu Laboratório condições favoráveis ao seguimento desta carreira: adoptou nas disciplinas de Física que estavam sob a sua responsabilidade programas e métodos de ensino de nível adequado, actualizados e estimulantes, fez investigação científica e orientou estudantes na investigação em Física no nosso País; criou, fez construir e equipar um Instituto destinado à investigação fundamental de que, mesmo depois de extinto, colhemos ainda hoje bons frutos.

Estes resultados foram obtidos com a ajuda de muitas pessoas de de algumas instituições. Na fase da sua iniciação científica colaborou com o autor o actual Professor da Faculdade de Ciências de Lisboa, Doutor N. Macias Marques e a Dra. Maria Helena Paias no Centro de Estudos de Física da Faculdade de Ciências de Lisboa. Durante o período de trabalho que se seguiu tem colaborado a Doutora Maria Isabel de Barros Marques, a Eng.ª Maria Isabel Cabaço Nascimento, a Eng.ª Maria Adelaide Sousa Oliveira, o Doutor João M. Resina Rodrigues, o Dr. Jorge Casimiro, a Doutora M. Claudina Magos-Cossart, a Eng.ª Maria Clara Carreiro da Costa. O técnico principal de mecânica de precisão M. Levada construíu com perícia e com grande engenho a maior parte dos aparelhos feitos nos laboratórios. O Instituto de Alta Cultura (mais tarde Instituto Nacional de Investigação Científica) subsidiou as investigações, a Shell Portuguesa concedeu uma bolsa de estudo e diversos equipamentos científicos (entre estes um 'laser' de Ar^+, de 3 watt), a Fundação Gulbenkian subsidiou deslocações ao estrangeiro e pôs à disposição do autor o seu Centro de Cálculo onde foi amavelmente assistido pelo Dr. António Cadete, e a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica celebrou um contrato com o nosso centro que nos deu um apoio importante. Na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, no Laboratório de Espectroscopia de Raman, têm sido obtidos também muitos espectros. Análises químicas, projectos de aparelhagem electrónica e cálculos têm sido feitos no Instituto Superior Técnico no seu Laboratório de Análises no Centro de Electrónica e no Centro de Cálculo. A colaboração doutras instituições tem vindo a ser mencionada nos artigos publicados pelo autor e seus colaboradores.

NOTAS:

(1) J. D. BERNAL, Proc. Roy Soc. (London), Vol. 280 A (1964) p. 229.
(2) R. A. HORNE, Water and Aqueous Solutions, ed. Wiley--Interscience (1972), N. York and London.
(3) R. H. FOWLER, Statistical Mechanics, ed. Cambridge Univ. Press (1966), London.
(4) E. WAISMAN and J. L. LEBOWITZ, J - Chem. Phys. Vol. 52 (1970) p. 4307.
(5) L.S. ORNSTEIN and F. ZERNIKE, Proc. Acad. Sci Amsterdam, Vol. 17 (1914) p. 793.
(6) P. DEBYE and E. HUCKEL, Phys. Zeit. Vol. 24 (1923) p. 185.
(7) G. S. RUSHBROOKE, Theory of simple liquids, ed. Temperly, Rowlinson and Rushbrooke (1968), pub. North Holland, Amsterdam, (Holanda).
(8) R. J. BAXTER, J. Chem. Phys., Vol. 52 (1970), p. 4559.
(9) K. HIROIKE, J. Phys. Soc. (Japan), Vol. 27 (1969), p. 1415.
(10) L. BLUM, Mol. Phys., Vol. 30 (1975), p. 1529; K. HIROIKE, Mol. Phys., Vol. 33 (1977) p. 1195.
(11) S. A ROGDE and B. HAFSKJOLD, Mol. Phys., Vol. 48 (1983), p. 1241.
(12) F. VERICAT and L. BLUM, Mol. Phys., Vol. 45 (1982), p. 1067.
(13) M. GILLAN, B. LARSEN M. P. TOSI and N. H. MARCH, J. Phys., C.: Solid State Phys., Vol. 9 (1976) p. 889.
(14) P. J. ROSSKY, J. B. DUBOWICZ, B. L. TEMBE and H. L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys., Vol. 73 (1980) p. 3372.
(15) C. W. OUTHWAITE, Mol. Phys., Vol. 48 (1983), p. 599.
(16) J. E. ENDERBY and G. W. NEILSON, Adv. in Phys., Vol. 29 (1980), p. 323.
(17) H. FALKENHAGEN, Electrolytes, Com. Expans. Livr. Scien., 1943, p. 291.
(18) M. EIGEN and E. WICKE, J. Phys. Chem., Vol. 58 (1954), p. 702.
(19) J. N. BRONSTED, J. Am. Chem. Soc., Vol. 45 (1923), p. 2898 citado por (17).
(20) M. ALVES MARQUES, tese Univ. T. de Lisboa (1962).
(21) J. D. BERNAL and R. H. FOWLER, J. Chem. Phys., Vol. 1 (1933) p. 515.
(22) A. da SILVEIRA, C.R. Acad. Sci. (Paris), Vol. 195 (1932) p. 652; A. da SILVEIRA e E. BAUER, C.R. Acad. Sci. (Paris), Vol. 195 (1932) p. 416; A. da SILVEIRA, J. Chem. Phys., Vol. 7 (1939) p. 380.
(23) J. P. MATHIEU, C.R. Acad. Sci. (Paris), Vol. 231 (1950) p. 896.
(24) R. LAFONT, C.R. Acad. Sci. (Paris), Vol. 244 (1957) p. 1481.
(25) D. E. IRISH, B. Mc. CARROLL and T. F. YOUNG, J. Chem. Phys., Vol. 39 (1963) p. 3436.
(26) A. da SILVEIRA, M. ALVES MARQUES et N. MACIAS MARQUES, C.R. Acad. Sci. (Paris), Vol. 252 (1961) p. 3983.
(27) R. E. HESTER, Raman Spectroscopy, ed. H. A. Szymanski, publ. Plenum Press (1967), p. 271.
(28) R. S. TOBIAS, The Raman effect, ed. A. Anderson, publ. M. Dekker, (1973) N. York, pág. 481.
(29) R. A. HORNE and D. S. JOHNSON, J. Chem. Phys., Vol. 44 (1966) p. 2946.
(30) M. H. BROOKER and D. E. IRISH, Trans. Far. Soc. Vol. 67 (1971) p. 1923.
(31) A. da SILVEIRA, M. ALVES MARQUES et N. MACIAS MARQUES, Mol. Phys. (U.K.), Vol. 9 (1965) (1972).
(32) M. ALVES MARQUES, B. OKSENGORN et B. VODAR, Adv. Raman Spectroscopy, Vol. 1 p. 271 ed. J. P. Mathieu, publ. Heyden & Son, London.
(33) M. A SOUSA OLIVEIRA, J. R. RODRIGUES and M. ALVES MARQUES, Proc. VII Int. Conf. on Raman Spect. (1980) p. 272.
(34) J. A JACKSON, J. F. LEMONS and H. TAUBE, J. Chem. Phys., Vol. 32 (1960) p. 553.
(35) R. V. SOUTHWOOD - JONES, W. L. EARL, K. E. NEWMAN and A. E. MERBACH, J. Chem. Phys., Vol. 73 (1980) p. 5909.
(36) I. ORTEGA-BLAKE, O. NOVARO, A. LEE and S. RYBARK, J. Chem. Phys., Vol. 76 (1982) p. 5405; fornece referências bibliográficas.
(37) P. BARNES, J. L. FINNEY, J. D. NICHOLAS and J. E. QUINN, Nature (U.K.) Vol. 282 (1979) p. 459.
(38) O. MATSUOKA, E. CLEMENTI and M. YOSHIMINE, J. Chem. Phys., Vol. 64 (1976) p. 1351.
(39) W. F. MURPHY, J. Chem. Phys., Vol. 67 (1977) p. 5877.
(40) G. D. ZEISS, W. J. MEATH, J. C. F. McDONALD and D. J. DAWSON, Mol. Phys., (U.K.) Vol. 39 (1980) p. 1055.
(41) TA-YOU-WU, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, publ. J. W. Edwards, 1946, Ann. Arbor, Michigan (USA).
(42) B. J. BERNE and R. PECORA, Dynamic Light Scattering, ed. Wiley. Interscience (1976) N. York and London.
(43) G. PLACZEK, Hand. d. Radiologie, Vol. VI, 2 (1934) ed. E. Marx, Leipzig p. 205.
(44) J. CABANNES, La diffusion moleculaire de 1.√ lumière, ad Presses Universitaires de France, Paris (1929).
(45) R. W. HELLARTH, Appl. Opt. Vol. 2 (1963) p. 847.
(46) M. MAIER, W. KAISER and J. A. GIORDMAINE, Phys., Rev. Vol. 177 (1969) p. 580.
(47) J. CABANNES, Effect Raman, Conf. d'Actualités Scientifiques et Industrelles (1930) publ. Lib. Scientifique Hermann et Cie, Paris.
(48) J. A. KONINGSTEIN, Introduction to the theory of the Raman effect, (1982) publ. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht--Holland.
(49) K. R. ANDRESS and C. CARPENTER, Z. Krist. Vol. 87 (1934) p. 446.
(50) J. J. THOMSON, Conduction of Electricity through Gases, 2nd ed. p. 325 (1884?).
(51) O. KLEIN and Y. NISHIMA, Z. Phys., Vol. 52 (1929) p. 853, citado por (52).
(52) International Tables for X-Ray Crystallography, publ. The Kynoch Press (1968) Birmingham, England Vol. III, p. 160.
(53) F. ZERNIKE and J. A. PRINS., Z. Phys., Vol. 41 (1972) p. 184.
(54) B. E. WARREN, H. KRUTTER and O. MORNINGSTAR, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 19 (1936) p. 202.
(55) C. FINBAK, Acta Chem. Scand. Vol. 3 (1949) p. 1279, 1293.
(56) J. WASER and V. SCHOMAKER, Rev. Mod. Phys. Vol. 25 (1953) p. 680.
(57) J. A. PRINS and R. FONTEYNE, Physica Vol. 2 (1935) p. 1016; J. Chem. Phys. Vol. 3 (1935) p. 72; fornece referências bibliográficas.
(58) A. K. DOROSH and A. F. SKRYSHEVSKII, Zh. Strukt. Khim. Vol. 8 (1967) p. 348.
(59) M. I. DE BARROS MARQUES, tese Univ. de Lisboa (1983).
(60) WATER: A Comprehensive Treatise. Ed. F. Frank., Vol. 6 (Plenun Press, New-York) p. 11-14.
(61) T. WELZEN, Tese Univ. de Eindhoven, 1977, p. 10 e 31.
(62) J. A PRINS., Proc. K. Ned. Akad Wetensch Vol. 83 (1974) p. 153.
(63) J. T. BULMER, D.E. IRISH and L. ODBERG., Canadian J. of Chem. Vol. 53 (1975) p. 3811.
(64) R. CAMINITI, G. LICHERI, G. PICCALUGA and G. PINNA, J. Chem. Phys., Vol. 65 (1976) p. 3134.
(65) W. BOL and T. WELZEN, Chem. Phys., Letters, Vol. 49 (1977) p. 189.
(66) R. CAMINITI, G. LICHERI, G. PICCALUGA and G. PINNA, Chem. Phys., Letters, Vol. 47 (1977) p. 275.
(67) R. CAMINITI, G. LICHERI, G. PICCALUGA and G. PINNA, Fardy Disc. Chem. Soc. Vol. 64 (1978) p. 62.
(68) T. RADNAI, R. CAMINITI, G. LICHERI, G. PICCALUGA and G. PINNA, J. Chem. Phys., Vol. 71 (1979) p. 2473.

(74) R. CAMINITI and G. PASCHINA, Chem. Phys. Letters, Vol. 82 (1981) p. 487.
(75) G. PALINKAS and T. RADNAI, W. DIETZ, Gy. I. SZÁSZ and K. HEINZINGER, Zeit. Naturf. Vol. 37a (1982) p. 1049.
(76) W. DIETZ, W. O. RIEDE and K. HEINZINGER, Zeit. Naturf. Vol. 37a (1982) p. 1038.
(77) M. I. de BARROS MARQUES, M. I. CABAÇO, M.A. SOUSA OLIVEIRA and M. ALVES MARQUES, Chem. Phys., Letters Vol. 91 (1982) p. 222.
(69) G. W. NEILSON and J. E. ENDERBY, Anual Reports C (1979) of the Roy. Soc. Chem. London.
(70) R. CAMINITI, G. LICHERI, G. PICCALUGA and G. PINNA, J. Appl. Cryst., 12 (1979) p. 34.
(71) R. CAMINITI, G. LICHERI, G. PICCALUGA, G. PINNA and M. MAGINI, Rev. Inorg. Chem. Vol. 1 (1979) p. 333.
(72) J. E. ENDERBY and G. W. NEILSON, Rep. Prog. in Phys., Vol. 44 (1981) p. 595.
(73) G. PALINKAS and E. KALMAN, Z. Naturf. Vol. 36a (1981) p. 1367.

Parte do assunto deste artigo foi tema dum seminário feito pelo autor, em Março de 1983, no Centro de Física da Matéria Condensada (INIC), a convite dos colaboradores da linha de investigação de Física Teórica e Métodos Matemáticos.

As Figs. 1 a 3 vieram publicadas na Rev. da Fac. de Ciências de Lisboa, 2.ª Série - B — Vol. VIII, pág. 5-153. As Figs. 4, 5, 7 e 8 vêm inseridas na tese de doutoramento (59). Agradece-se à North Holland ter autorizado a reprodução das Figs. 6 e 9 do artigo (77).

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ÀCERCA DA GÉNESE DA MINERALIZAÇÃO SCHEELÍTICA EM ROCHAS CALCO-SILICATADAS PORTUGUESAS

A.F. FERREIRA PINTO Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Centro de Geociências, INIC, Universidade de Coimbra

RESUMO

As rochas calco-silicatadas portuguesas mineralizadas em scheelite são do tipo escarnítico e associam-se espacialmente a maciços de natureza granitóide. O carácter estéril das rochas corneânicas cálcicas e metagrauváquicas leva a admitir a influência fundamental dos granitóides na mineralização, aceitando-se que o flúor possa ter sido responsável pelo tansporte do tungsténio.

ABSTRACT

The skarns are the portuguese calc-silicate rocks with scheelite mineralization and they are spatially associated with granitoids. The author discusses the possible genetic relationships of these rocks with the mineralization and accept the influence of the fluorine in the transport of the tungsten.

INTRODUÇÃO

As rochas calco-silicatadas portuguesas são, com certa frequência, portadoras de mineralizações scheelíticas, ainda que muitas vezes não economicamente exploráveis. Particularmente representadas nas fácies de natureza escarnítica, a scheelite pode mesmo ocorrer dispersa em pequenos grãos no seio de metagrauvaques ou metaconglomerados, como foi referido para os casos do Souto e Sabugal — FERREIRA PINTO (1977).

O problema da origem da mineralização tem sido objecto de discussão entre duas escolas: uma que considera a fonte do metal nos sedimentos onde havia sido concentrado por acção de processos sedimentares, hidrotermais, vulcânicos, ou doutra natureza; outros investigadores associam a mineralização à própria intrusão, não admitindo qualquer concentração prévia do metal nos sedimentos.

NORONHA (1976) ao fazer o estudo dos níveis com scheelite da zona da Borralha admite que a mineralização será consequência do matamorfismo regional e não estará associada a uma paragénese pós-magmática. Neste caso, e segundo aquele autor, o tungsténio existiria já em certos estratos da série metassedimentar e teria sofrido remobilização aquando do desenvolvimento do metamorfismo.

Também THADEU (1973) estudando as mineralizações estano-volframíticas portuguesas, as admite não na dependência dos maciços graníticos; os granitos e as mineralizações seriam dependentes dum fenómeno comum — a granitização.

Décio Thadeu pensa que as mineralizações scheelíticas e volframíticas teriam origem profunda em relação com o magmatismo palingenético geossinclinal. As granitizações hercínicas teriam remobilizado os metais e criado condições para a sua deposição em zonas mais elevadas da crusta. Às rochas encaixantes caberia papel importante na fixação das mineralizações; quando calcárias, ou contendo minerais enriquecidos em cálcio, seria possível a fixação do tungsténio sob a forma de scheelite.

Jazidas estratiformes de natureza calco-silicatada mineralizadas em scheelite são também referidas por DUONG *et al* (1980) para a zona de Morille (Salamanca), em Espanha, e os autores consideram-nas comparáveis às estudadas por Décio Thadeu e F. Noronha.

Aqueles autores apontam também para a mineralização scheelítica origem dependente do metamorfismo regional, com o minério cristalizando ao mesmo tempo que a granada.

O PROBLEMA DO TRANSPORTE DO METAL

A afinidade entre a fluorite e asmineralizações, particularmente de estanho, tungsténio e molibdénio foi já referida por DAUBREÉ (1841) e CROOK (1933) que nela basearam a elaboração da classificação de depósitos minerais.

Segundo A. Daubreé os depósitos de estanho e tungsténio são caracterizados por quantidades elevadas de flúor; aqueles metais formariam compostos estáveis com flúor, que ascenderia à superfície através de fracturas.

Além dos autores referidos, outros se têm dedicado a estudar o meio transportador de elementos como Sn, W, e Mo, cujos compostos têm possibilidade de formar complexos de carácter apolar e baixo ponto de volatilização — SAAVEDRA (1974, 1981).

Original recebido para publicação em 3/11/83.

A génese de depósitos a partir de soluções enriquecidas naqueles elementos podendo originar molibdatos, estanatos e volframatos foi teoricamente demonstrada por KURI'CHIKOVA e BARSUKOV (1970).

A hipótese de BARSUKOV (1957, 1967) e BARSUKOV e VOLOSOV (1968) admite que as soluções alcalinas coexistentes com o material granítico numa fase tardi-magmática serão responsáveis pela concentração dos elementos em traço inicialmente contidos na biotite e outros minerais. A reacção com o encaixante produzirá depósitos estano-volframíticos, verificando-se por vezes correspondência entre o conteúdo em flúor e o estanho. Segundo esta hipótese, se o conteúdo em voláteis for importante (F, Cl, etc.) as possibilidades de mineralização são notáveis, ainda que os granitos contenham originalmente baixas concentrações de Sn ou W.

O principal agente transportador nos processos pós-magmáticos é, segundo HESP e RIGBY (1972) o Cl^-, preferencialmente ao F^-; por outro lado HOLLAND (1972) verificou experimentalmente que o zinco, magnésio e chumbo se acumulam durante a fase hidrotermal, proporcionalmente à concentração de Cl^-.

FOSTER (1977) demonstrou experimentalmente que, no intervalo de temperaturas característico de muitos depósitos scheelíticos, o minério é solúvel significativamente em água pura; esta solubilidade é, no entanto, acentuadamente melhorada em soluções contendo 1 M de KCl, nas quais a P_{H_2O} é tamponizada pela associação quartzo-feldspato K-moscovite. O autor verificou que o tungsténio será transportado sob a forma de H_2WO_4, mas que complexos envolvendo HCl e KCl poderiam também contribuir para a solubilidade daquele elemento; embora estes aspectos sejam aplicados por R. Foster para explicar a associação de scheelite e ouro nativo em veios de quartzo, ZAW e CLARK (1978) admitem processos idênticos em mineralizações associadas a escarnitos de Cantung, no Canadá.

No entanto, para outros autores, o problema do transporte dos metais, em particular do tungsténio, é extremamente complexo; segundo IVANOVA (1966), este elemento só dificilmente poderá ser transportado em complexos halogenados em meios geológicos, o que concorda com observações de BARABANOV (1971). Este autor admite, no entanto, o transporte do W por acção de outros aniões formando silicatos e boratos.

O problema da origem dos minérios e dos agentes de transporte e concentração tem sido, como se acaba de ver, fonte de discussão e divergência, não se tendo conseguido concordância entre todos os investigadores.

Modernamente, o estudo das inclusões fluidas procura lançar luz sobre estes aspectos e os dados que vêm sendo acumulados vão permitindo conclusões que ajudam o reconhecimento dos processos de concentração e transporte dos metais.

BARSUKOV e RYABCHIKOV (1980), após estudarem as concentrações dos principais componentes voláteis nos magmas ácidos, salientam a importância de soluções ricas em cloretos na extracção de metais como Sn, Cu, Pb, Zn ou Fe. Os mesmos autores notam ainda a intervenção do flúor contido em fluidos magmáticos tardios, ou pós-magmáticos, na concentração de metais litófilos. Os componentes voláteis contidos em magmas ácidos terão papel fundamental na mobilização dos metais, a partir de rochas magmáticas já cristalizadas, pela intervenção de fluidos provenientes de zonas profundas da câmara magmática, com intervenção importante de água meteórica — BARSUKOV e RYABCHIKOV (1980).

Apesar da grande variedade de fluidos responsáveis pela formação dos minerais, os estudos recentemente realizados têm demonstrado que os seus principais componentes, além da água, são normalmente dióxido de carbono e cloretos alcalinos — NAUMOV e NAUMOV (1980). Para estes autores, a ascenção das soluções hidrotermais intervenientes na formação dos depósitos minerais poderá ter sido facilitada por pressões elevadas que parece terem prevalecido em formações escarníticas e de origem metassomática.

No caso das mineralizações scheelíticas portuguesas é notável, em muitos casos, a associação scheelite + + fluorite, o que parece indicar relação genética entre os dois minerais. A presença de flúor, verificada em rochas e minerais de vários afloramentos de tipos calco-silicatados portugueses, indicará também a intervenção daquele elemento nos processos evolutivos dos depósitos minerais.

Embora com significado reduzido, a escapolitização local dos escarnitos — Cabeceiras de Basto e principamente Vale da Mula —, reflectirá actividade do Cl^- nos processos metamórficos.

O QUIMISMO DOS GRANITOS E AS MINERALIZAÇÕES

Não é possível, no momento, dizer se as mineralizações scheelíticas contidas nas rochas calco-silicatadas portuguesas serão ou não influenciadas pelo quimismo dos granitóides.

Este aspecto tem vindo a ser analisado por vários autores, mas só estudos químicos mais aprofundados poderão lançar alguma luz sobre a possível afinidade dos tipos calco-silicatados por determinado tipo granitóide, e a importância deste na mineralização imposta.

No entanto, de acordo com CAPDEVILLA (1969), CAPDEVILLA e FLOOR (1970) e SIERRA e ORTIZ (1971) os granitos da Galiza, de tendência alcalina, de duas micas, intrusivos, constituirão a principal fonte das mineralizações de Sn e W, identicamente ao que se verifica na Bretanha — JULIVERT *et al* (1974).

Estudos conduzidos por GUY (1980) em depósitos escarníticos dos Pirinéus, para estabelecer relações entre a mineralização scheelítica e as massas granitóides indicam que os maciços onde apenas estão representados os termos mais básicos (gabro-diorito) ou a sequência calco-alcalina (diorito-tonalito-granodiorito) não se associam a rochas escarníticas mineralizadas. Os maciços formados por monzogranitos e granitos sub-aluminosos e per-aluminosos estão associados a escarnitos contendo scheelite.

Outro aspecto importante parece ser o tipo de contactos entre as rochas granitóides e os tipos carbonatados, como vizinhança dum apex granítico ou recobrimento do granito pela rocha carbonatada — GUY (1980). Este autor refere, no entanto, que estes controlos parecem não ser, por si só, suficientes pois que sistemas onde essas condições estão reunidas podem não ser mineralizados.

O estudo doutros factores como os processos hidrotermais metassomáticos serão de importância nesta análise; o estudo, em cada caso, das características polifásicas do processo hidrotermal e das fases minerais a que a scheelite está associada, poderão ser vias mais seguras para a compreensão de possíveis regras de utilização na detecção de formações escarníticas mineralizadas.

FASES DE MINERALIZAÇÃO

A possibilidade de duas mineralizações distintas temporalmente, uma das quais em associação com tipos granitóides antigos foi referida por YPMA (1966) e CAPDEVILLA (1969) para a região da Galiza e também por RIBEIRO (1968) para Trás-os-Montes.

No entanto, THADEU (1973), embora admitindo mineralização espacialmente dependente de granitóides antigos, refere o não conhecimento de factos que permitam relacionar no tempo os dois tipos de mineralização.

Como, por outro lado, as mineralizações se revelam significativamente idênticas, a falta de conhecimentos suficientes leva CONDE *et al* (1971) a não optar por qualquer das hipóteses referidas, embora se inclinem para uma única mineralização. Ainda segundo estudos de L. Conde *et al* se verificou que a mineralização scheelítica, quando presente em rochas calco-silicatadas dependentes de granitos antigos é posterior às várias fases de deformação hercínica; Décio Thadeu considerou este facto como indicativo duma única fase mineralizante.

Também em estudos realizados pelo autor sobre rochas calco-silicatadas a norte do Tejo — FERREIRA PINTO (1983) —, se identificaram concentrações scheelíticas na dependência de rochas granitóides de idades diferentes, mas não foi possível estabelecer critérios apoiando a distinção de duas mineralizações.

Factos de observação local permitem no entanto estabelecer gerações distintas do minério, dentro dos vários afloramentos, como passaremos a indicar.

Por vezes — área de Penalva do Castelo —, são distintas duas fases de mineralização, sendo uma tardia associada a formações pegmatíticas que mineralizaram rochas calco-silicatadas.

Noutros casos a scheelite não se dispõe uniformemente nas rochas, mas concentra-se em níveis onde acompanha outros minerais como clinozoizite, que será secundária. Estes níveis traduzirão fracturas que podem alongar-se segundo a foliação das rochas e que permitiriam a fácil circulação de fluídos portadores do tungsténio, ao mesmo tempo que produziriam substituições nos minerais primitivos.

Em rochas de Almendra e Cravezes a mineralização pode ser associada a veios que afectam os litotipos; a scheelite acompanha então quartzo e minerais de epídoto que limitam o minério de modo perfeito. Também aqui a mineralização poderá estar relacionada com fluidos circulando ao longo de fissuras.

Nas rochas de Cravezes poderá haver duas fases de mineralização, pois que, além do minério cristalizado na matriz, outra geração mais tardia é representada pela scheelite que preenche veios.

A relação genética entre o minério e fluidos tardios pode ainda ser detectada em rochas de Telões, onde metassomatismo potássico intenso levou à substituição da primitiva plagioclase por manchas irregulares de feldspato potássico. Nestas rochas a mineralização está presentea em associação com aquele feldspato e não nas restantes partes.

Nas zonas de Almendra e Cabeceiras de Basto a scheelite pode ocorrer associadas a filões e filonetes de quartzo que cortam a estratificação regional e traduzirão efeitos posteriores de remobilização; os filões e os veios quartzozos poderão preencher fracturas produzidas em fases sucessivas de deformação.

FARINHA RAMOS *et al* (1978) referem a existência, na zona de Almendra, de rochas escarníticas filoneanas acompanhando escarnitos estratóides, ambos mineralizados em scheelite.

Estas rochas discordantemente dispostas poderão resultar da circulação de fluidos ao longo de fracturas. Como as composições mineralógicas não são significativamente distintas poderemos admitir para esta região uma só família de fluidos infiltrados ao longo de fracturas pré-existentes, ou segundo planos litológicos favoráveis. Nesta região o minério está particularmente concentrado nas rochas dentro da zona de metamorfismo termal, e contido em fácies mais evoluídas, onde a idocrase revela tendência a cristalizar. Nas restantes zonas a scheelite pode ocorrer, mas apenas com carácter vestigial.

GÉNESE DA MINERALIZAÇÃO SCHEELÍTICA — ALGUMAS CONSIDERAÇÕES

Do estudo e análise das rochas calco-silicatadas referentes a vários afloramentos, parecem prevalecer, no caso de muitas das mineralizações scheelíticas, acções de carácter metassomático com fortes influências infiltracionais.

Os sedimentos não deveriam possivelmente conter quantidades apreciáveis de tungsténio, anteriormente à intrusão; a sua origem estaria então relacionada com a própria intrusão ou com um reservatório geoquímico que, por efeito dos processos intrusivos teria sido posto em comunicação com os níveis hoje mineralizados.

Argumentos apoiando esta ideia foram adiantados, entre outros autores, por PHAN (1969) e BARTHOLOMÉ (1970). Em favor desta hipótese, para além doutros factos, estão os zanomentos com frequência observados nos tipos escarníticos, consequência de

acções metassomáticas e o facto experimental comprovado — MARTIN e PIWINSKII (1969) e BARTHOLOMÉ (1970) — de que a substituição de rochas calcárias por óxidos ou silicatos de ferro é um fenómeno geologicamente possível, quando se dá a reacção con fluidos naturais a temperaturas elevadas.

Segundo este princípio, os fluidos teriam capacidade para dissolver a calcite; a sua circulação far-se-á através de fracturas de tracção e de cizalhamento que estabeleceriam comunicação com a atmosfera, permitindo a libertação do CO_2 formado durante as reacções de descarbonatação. A existência de vazios e geodes no seio das rochas escarníticas — referidos, por exemplo em fácies de Penalva do Castelo — seria explicada através desta hipótese e foi, apontada por outros autores — PHAN (1969), entre outros.

Na maior parte das rochas calco-silicatadas analisadas foi verificado desenvolvimento de feldspato potássico; este metassomatismo potássico poderia, segundo BARTHOLOMÉ (1970) ser explicado por influência de fluidos lentamente arrefecidos durante a sua ascenção através do corpo intrusivo já consolidado. Estes fluidos seriam responsáveis pelo metassomatismo influente na parte apical da intrusão e nas rochas envolventes.

A influência de fluidos circulando nas rochas calco-silicatadas portuguesas estudadas, através de fracturas e ao longo de planos mais favoráveis pôde ser detectada em muitos casos. Com efeito o minério revela frequentemente características que levam a considerá-lo depositado em fases últimas de formação das rochas. A mineralização está mais intensamente associada a minerais de formação tardia, na dependência de fluidos de carácter hidrotermal, quer sejam idocrase ou fluorite, ou ambos os componentes. O quartzo pode também associar-se ao minério, mas trata-se então duma geração tardia, com frequência limitando rectilineamente a idocrase, ou preenchendo veios que recortam as rochas. Associações deste tipo são observadas em escarnitos de Penalva do Castelo, St.° Adrião e Tabuaço, onde a fluorite está presente, assim como em níveis calco-silicatados da Venda Nova.

Pode ainda ser verificado que, em rochas calco-silicatadas com estrutura zonada, formadas por faixas composicionalmente distintas, a scheelite se associa apenas aos níveis onde se dá cristalização de idocrase e/ou fluorite, como pode ser verificado em rochas de Lousada.

A cristalização da scheelite por intervenção duma fase de alteração de baixa temperatura, e a sua associação a outras fases minerais compatíveis com estas condições — pirrotite, por exemplo — característica de depósitos ricamente mineralizados como o de Salau (Pirinéus) poderá ser uma pista de importância.

Este facto contrasta com o de afloramentos escarníticos com fraca mineralização, onde a scheelite se associa a minerais de alta temperatura, como silicatos primários — granadas, por exemplo.

A formação de escarnitos enriquecidos em scheelite na dependência de ambientes redutores é também reconhecida para jazigos japoneses. SHIMAZAKI (1980) refere que as formações escarníticas japonesas mineralizadas em scheelite se teriam formado em condições de fugacidade inferior ao tampão FeS — FeS_2 — Fe_3O_4.

Também EDWARDS *et al* (1956) verificaram que a scheelite de King Island está contida em associações do tipo pirrotite-calcopirite-quartzo-calcite, sobrepostas a níveis enriquecidos em C; este aspecto permite a KWAK e TAN (1981) chamar a atenção para a relaçãoa espacial da scheelite com corneanas ricas em S, como reflexo do fluxo emitido pelo magma em fase de arrefecimento.

Nos afloramentos portugueses analisados, a mineralização está associada a minerais de formação tardia, cristalizando em condições de reduzida temperatura, como acontecerá com a idocrase e fluorite; noutros casos as formações contêm enriquecimento em sulfuretos — Valdarcas —, mas a scheelite associa-se preferencialmente a minerais silicatados cálcicos.

A intervenção dum fluido a baixas temperaturas, responsável pela alteração mais ou menos profunda dos tipos iniciais poderá, de acordo com o que ficou escrito, ser também responsável pelo transporte do metal. As fácies que revelam pouca modificação, com alteração dos minerais fazendo-se em sistema fechado, sem intervenção de fluidos vindos do exterior, serão fracamente mineralizadas; ao contrário, as concentrações mais elevadas do metal poderão estar em relação com fluidos responsáveis pela modificação profunda das rochas primitivas.

Estes aspectos poderão justificar, de modo geral, a distribuição das mineralizações reconhecidas nos afloramentos portugueses estudados, onde a scheelite se concentra em zonas mais profundamente evoluídas, ou se associa a níveis mais fortemente silicificados.

As rochas cálcicas pouco modificadas, como acontece particularmente com as corneanas, não contêm mineralização importante. Estes factos, confirmando observações doutros autores, levam a admitir influência dum fluido a baixa temperatura portador do tungsténio.

A formação de silicatos de ferro que podem ocorrer nos escarnitos terá origem por processos idênticos, com o ferro originalmente ligado ao corpo intrusivo — BARTHOLOMÉ (1970).

A origem da água contida nos fluídos circulantes levanta outras dúvidas; ela pode estar dissolvida no próprio magma, ou resultar das rochas encaixantes. Seja como for, as águas meteóricas deverão ser responsáveis por contribuições importantes — BURT e PETERSEN (1974), BARSUKOV e RYABCHIKOV (1980).

Não se exlui aqui a possibilidade de ocorrência de mineralizações na dependência de processos de metamorfismo regional. Os níveis metagrauváquicos centimétricos normalmente intercalados nas sequências xistosas ante-ordovícicas com acentuada representação nas regiões do Douro e das Beiras, quando afastados de zonas de contacto com granitos, deverão a sua evolução a acções de metamorfismo regional. São bancadas por vezes com estrutura "boudinada" que podem

ser francamente mineralizadas em scheelite, o que indicará que, ou o metal apenas existia em quantidades muito reduzidas nos sedimentos originais ou os processos de remobilização não teriam sido eficazes. Por outro lado, os depósitos enriquecidos em scheelite, economicamente exploráveis, estão preferencialmente associados a rochas escarníticas e a maciços graníticos. Se a origem do metal não está relacionada directamente com o magma, pelo menos parece indispensável a sua intervenção na mobilização e concentração do tungsténio.

Ao discutir a origem do minério associado a estratos semelhantes, DUONG *et al* (1980) referem que, ao nível actual de conhecimentos é difícil saber se se trata de mineralizações de origem epigenética ou singenética, e se tal aspecto pode ser alargado não só a formações da Península Ibérica, como a outras da Europa Ocidental.

Admitem, no entanto, como hipótese, que o tungsténio estaria concentrado em níveis preferenciais durante a evolução dum geossinclinal, tendo cristalizado em fases posteriores com outros minerais das rochas, durante o metamorfismo regional.

Uma fase de deformação tardia afectaria as camadas calco-silicatadas que seriam "boudinadas". A existência de níveis onde a scheelite pode formar leitos deformados quase puros no seio dos xistos, serve aos autores para justificar esta hipótese, que não parece ser genericamente aplicável no caso das rochas portuguesas.

A pré-concentração do volfrâmio em formações do Complexo Xisto-Grauváquico por processos sedimentares e/ou vulcânicos — RIBEIRO e PEREIRA (1982) — poderá assim não ser, por si só, de importância fundamental na génese dos depósitos scheelíticos.

Depósitos estratiformes com concentrações sindiagenéticas de chumbo-zinco, além de tungsténio, ouro e cobalto, têm vindo a ser detectados nos últimos anos em várias zonas do globo; noções metalogenéticas relacionadas com essas formações são analisadas em trabalho elaborado pelo Laboratório de Geologia Aplicada da Universidade de Paris (1973). Neste trabalho faz-se a análise de depósitos de tungsténio estratóides, contidos em gnaisses com clinozoizite de Cévennes (França), afastados 5 Km do granito mais próximo e fora da auréola de contacto daquela rocha; os autores concluem por uma consanguineidade não só do cálcio, mas também do tungsténio relativamente aos gnaisses.

Estes factos provam assim a possibilidade da prévia existência do W nos sedimentos, posteriormente remobilizado por metamorfismo regional; estudos geoquímicos e isotópicos têm vindo a mostrar a importância das rochas sedimentares e metamórficas, como importantes fontes de metais, posteriormente concentrados em depósitos economicamente valiosos, no seio de formações metamórficas — LEBEDEV e NAGAYTSEV (1980).

Como se viu, essa possibilidade não deverá ser excluída no caso de algumas rochas portuguesas francamente mineralizadas em scheelite; tratar-se-á, no entanto, de tipos sem interesse económico, que contrastam com as jazidas mais importantes, associadas a rochas granitóides.

Terão os granitos estado na origem das mineralizações, ou a sua participação seria apenas de acção remobilizadora do metal?

Conclui-se fazendo nossas as palavras dos investigadores do Laboratório de Geologia Aplicada da Universidade de Paris, no trabalho já referido: "... in other cases one must content onself for the moment with probabilities, to be backed up more solidly; this is evidently not sufficiente reason to automatically adopt the dogma of a "foreign" mineralization".

BIBLIOGRAFIA

Barabanov, V.F. (1971) — Geochemistry of tungsten. **Geology Rev.**, 13, 332-344.

Barsukov, V.L. (1957) — The geochemistry of tin. **Geochemistry**, 1, 41-52.

(1967) — Source of the ore substance of the deposits. **Trans. Inst. Min. Met.**, 76B, 220.

e Ryabchikov, I.D. (1980) — On souce of ores. **Geochem. Inter.**, 17, 95-103.

e Volosov, A.G. (1968) — New approach to geochemical prospecting for mineralization located deep below the surface. **Geology of ore deposits**, 10, 3-9.

Bartholomé, P. (1970) — Minerais et skarns dans les auréoles de metamorphisme. **Mineral deposita**, 5, 345-353.

Burt, D. e Petersen, V. (1974) — Características generales de yacimientos en skarns. **Bol. Soc. Geol. del Peru**, XLIV, 42-79.

Capdevilla, R. (1969) — Le métamorphisme régional progressif et les granites dans le segment hercynien de Galice nord orientale (NW de l' Espagne). **Tese Fac. Cien. Montpellier.**

e Floor, P. (1970) — Les différents types de granite hercyniens et leux distribuition dans le nord ouest de l' Espagne. **Bol. Geol. Min.**, 81, 2-3, 215-225.

Conde, L.N., Pereira, V., Ribeiro, A. e Thadeu, D. (1971) — Jazigos hipogénicos de estanho e volfrâmio. **Livro-guia da excursão n.º 7** — I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica, 81 pp.

Crook, Th. (1933) — **History of the theory of ore deposits.** London.

Daubreé, A. (1841) — Ueber die Zinnerz- Lagerstatten (nach Dufrénós Kommissions Beichtan die larisen Akademie, Abt. 14. **N. Jhb.** 1-42, 609-610.

Duone, P.K., Vache, R., Arribas, A. e Thadeu, D. (1980) — Yacimientos de tungsteno y metales associados en Europa Occidental. **Bol. Geol. Min.**, 91-92, 394-416.

Edwards, A.B., Baker, G. e Callow, K.J. (1956) — Metamorphism and metasomatism at the King Island scheelite-mine. **Geol. Soc. Austrália J.**, 3, 55-98.

Farinha Ramos, J.M., Santos Oliveira, J.M., Viegas, L.F. e Margarida Simões (1978) — Prospecção geológica-mineira na região de Almenda — Castelo Melhor (NE de Portugal). **Congresso da Ordem dos Engenheiros**, v. 7, tema 3.

Ferreira Pinto, A.F. (1977) — Metaconglomerados com scheelite das zonas da Nave e Souto (Sabugal). Memórias e Notícias; Publ. museu Lab. Miner. Geol. Univ. Coimbra, 83.

Foster, R.D. (1977) — Solubility of scheelite in hydrotermal chloride solutions. **Chem. Geol.**, 20, 27-43.

Hesp, W.R. e Rigby, D. (1972) — The transport of tin in acid igneous rocks. Pacific Geol., 4, 135-152.

Holland, H.D. (1972) — Granites, solutions and base metal deposits. **Econ. Geol.**, 67, 281-301.

Ivanova, G.F. (1966) — Thermodynamic evolutianof the possibility of tungsten transport as halogen compound.
Geochem. Inter., 3, 964-973.

Julivert, M., Fontbote, J.M., Ribeiro, A. e Conde, L. (1974) — Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares.
Inst. Geol. Minen. de Espana.

Kuril'chikova, G.F. e Barsukov, V.L. (1970) — Stability of hydroxystannate complexes and experimental crystallization of cassiterite under hydrothermal conditions.
Geochem. Inter., 7, 31-37.

Kwak, T.A. e Tan, T.H. (1981) — The geochemistry of zoning in skarn minerals at the King Island (Dolphin) Mine.
Econ. Geol., 76, 468-497.

Laboratoire de Geologie Appliquée, Université de Paris, France (1973) — Some major concepts of metallogeny.
Mineral deposita, 8, 237-258.

Martin, R.F. e Piwinskii, A.J. (1969) — Experimental data bearing on the movements of iron in an aqueous vapor.
Econ. Geol., 64, 798-803.

Naumov, V. e Naumov, B.B. (1980) — Mineral - forming fluids and the physico-chemical laws of their evolution.
Geochem. Inter., 17, 104-113.

Noronha, F. (1976) — Niveaux à scheelite dans la zone tungstifère de Borralha. Leur importante metallogénique.
Publ. Museu Lab. Miner. Geol., Fac. Ciências Univ. do Porto, LXXXVLLL, 1-15.

Phan, K.D. (1969) — Skarns et minéralizations associées.
Chronique des Mines et de la Recherche Miniére, 37, 291-311, 339-362

Ribeiro, A. (1968) — "Control" estrutural da mineralização de estanho e volfrâmio em Trás-os-Montes Oriental.
Bol. Minas, 5, 306-307.

Saavedra, J. (1974) — Geoquimica de los processos postmagmaticos de granitos y su relacion con las mineralizaciones asociadas del grupo Sn-W-Mo.
Stvdia Geol., VIII, 13-26.

Saavedra, J. (1981) — Alguns critérios sobre el potencial metalogenético en estano y wolframio aplicables a granitos del centro-oeste da Espanha.
Reunión de Xeoloxia e Mineria do Noroeste Peninsular (Nadal 1980) 2: **Mineria,** 213-225.

Shimazaki, H. (1980) — Characteristics of skarn deposits and related acid magmatism in Japan.
Econ. Geol., 75, 173-183.

Sierra, J. e Ortiz, A. (1971) — Introduccion a la metalogenia en Espana.
I Cong. Hispano-Luso-Americano Geol. Económica, secção 4, 1. 379-406.

Thadeu, D. (1973) — Les gisements stanno-wolframitiques du Portugal.
Ann. Soc. Géol. de Belgique, 96, 5-30.

Zan, V.K. e Clark, A.H. (1978) — Fluoride-hydroxyl ratios of skarn silicates, Cantung E-zone scheelite ore body, Northwest territories.
Can. Miner., 16, 207-221.

Ypma, P.J. (1966) — Sumário de la mineralizacion metalifera y su genesis en Galicia oriental (Espana).
Leidse Geol. Meded., 36, 279-291.

IMPLICAÇÕES GEOMECÂNICAS DO ENTULHAMENTO DE CAVIDADES MINEIRAS*

PROF. F. MELLO MENDES

Departamento de Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico

RESUMO

Com base na Geomecânica dos maciços circundantes das cavidades mineiras analisam-se as consequências do respectivo entulhamento. A partir dessa análise discutem-se as características mais aconselháveis para o entulho e aprecia-se a aplicabilidade deste como meio de controlo do comportamento dos vazios criados pela mineração.

SUMMARY

The consequences of the filling of mine voids are analysed, based on the geomechanics of surrounding rock masses. The characteristics that, according to this analysis, the fill material should have are discussed and the usefulness of fill materials to control the behaviour of voids left by mining is appreciated.

1.

Aspectos há da prática mineira que, usualmente considerados segundo uma óptica tradicional, merecem, de tempos a tempos, ser repensados à luz dos progressos conseguidos nos campos técnico e científico. Entre eles encontra-se o do entulhamento das cavidades, que justifica ser analisado com base nos conhecimentos geomecânicos disponíveis, tendo igualmente em conta as novas tecnologias de preparação, transporte e colocação dos entulhos, assim como os elementos que se vão acumulando sobre as respectivas características físico-mecânicas.

A circunstância de nos encontrarmos em vésperas de início ou de remodelação de explorações, em que os métodos de entulhamento se afiguram necessários, reforça o interesse em apresentar o assunto, para análise e discussão.

2.

Como é sabido, no interior dos maciços rochosos encontram-se instaladas tensões. Os estados de tensão ocorrentes podem ser devidos a variados factores, entre os quais são geralmente dominantes o peso dos terrenos superjacentes e os esforços resultantes de tectonismos; a importância destes e as possibilidades de descompressão na direcção da superfície têm como consequência, de resto, que em grande número, ou mesmo na maioria, dos terrenos onde se vão efectuar explorações mineiras os estados de tensão pré-existentes apresentem componentes horizontais significativamente superiores às correspondentes componentes verticais.

Dum modo geral, embora tal não constitua obrigação e apresente mesmo eventuais excepções em determinadas direcções, todas as tensões instaladas nos terrenos virgens de escavações são de compressão.

Uma vez aberta uma cavidade mineira, o terreno deixa de ter impossibilidade física de se expandir no sentido do vazio criado, perpendicularmente à superfície que o limita. Nas direcções de possível expansão, as tensões de compressão, previamente instaladas, ficam aptas a produzir trabalho, tendendo a dissipar-se, o que todavia é contrariado pelo confinamento nas direcções tangentes ao contorno, nas quais todas as diminuições de dimensão, consequência da expansão do terreno, motivam acréscimos de compressão. A tendência para que se atinjam, tridimensionalmente, condições de equilíbrio de tensões e extensões leva umas e outras a redistribuir-se, criando, na vizinhança imediata da cavidade, anulação das componentes das tensões que, através do vazio e normalmente ao respectivo contorno, não podem transmitir-se e, circundando-o, uma zona comprimida que tende a funcionar como um "envólucro" de sustimento natural.

Este envólucro de auto-sustimento pode, ou não, instalar-se na vizinhança imediata da cavidade. O situar-se ali só se verifica se, por um lado, a geometria do contorno é conveniente em relação ao estado de tensão previamente ocorrente e às características de anisotropia e de heterogeneidade do terreno e se, por outro, não tendem a instalar-se tensões de corte que provoquem a deformação plástica ou a rotura do material rochoso ou tensões de tracção que o terreno não suporte. Se, na vizinhança imediata do vazio, o terreno é levado à rotura, as tensões que ali tendiam a insta-

(*) *Comunicação apresentada ao IV Encontro Nacional de Engenheiros de Minas, Ofir 1983.*

Original recebido para publicação em 16/12/83

lar-se dissipam-se parcialmente, por terem produzido trabalho, e o envólucro mais comprimido de auto-sustimento desloca-se para o interior do maciço; se o terreno, naquela vizinhança, se deforma plasticamente, também o trabalho produzido contraria, ali, o crescimento das tensões e o envólucro de auto-sustimento afasta-se, igualmente, do contorno para o interior do terreno. Para dada geometria e determinadas dimensões duma cavidade, o verificarem-se simples e limitadas expansões do contorno ou, diferentemente, deformações plásticas ou roturas depende, antes de mais, do estado de tensão previamente instalado e das características geomecânicas do terreno.

Se o maciço rochoso é pouco coerente, devido à sua litologia ou por se encontrar muito alterado ou compartimentado, as respectivas resistências ao corte e à tracção são baixas; tende então a fracturar e mesmo a desagregar-se junto do contorno da cavidade, afastando-se desta, para o interior do maciço, o envólucro de auto-sustimento proporcionado pelo terreno. Sendo a coesão elevada, se as tensões, instaladas previamente no maciço, não são muito altas, só se verificarão roturas em torno da cavidade se a sua geometria for especialmente desfavorável, se as suas dimensões forem bastante grandes ou se decorrerem descontinuidades ou outros acidentes geológicos que, localmente, desestabilizem a situação; mas se as tensões instaladas são elevadas, as tendências para roturas ou deformações plásticas podem ser grandes. O virem a verificar-se roturas ou deformações plásticas depende, fundamentalmente, das características reológicas dos maciços.

Na realidade, como é bem sabido, os maciços rochosos só muito grosseiramente podem assimilar-se a sólidos elásticos puros, em que a uma modificação do estado de tensão corresponde, instantaneamente, um reajustamento do estado de deformação e em que a novas possibilidades de deformação correspondem, com o mesmo ritmo, redistribuições das tensões. Estes reajustamentos e redistribuições raríssimas vezes são instantâneos: processam-se durante tempos sensíveis, à medida que as deformações do terreno, expandindo-se no sentido dos vazios, se vão verificando.

Devido aos atrasos nas redistribuições dos estados de tensão e de deformação, pode acontecer que, criada ou aumentada uma cavidade, as tensões de corte cresçam de modo suficientemente lento para que, atingido o nível correspondente à cedência plástica, esta se manifeste e o trabalho de deformação resultante, dissipando tensões, impeça que se chegue ao estado correspondente à rotura por corte. Esta ocorrerá, porém, se o ritmo de instalação das tensões for maior e, consequentemente, não houver tempo para que se verifiquem as deformações plásticas suficientes para que se dissipem as tensões que, concentrando-se, acabam por atingir os níveis em que tal rotura se processa.

Em qualquer dos casos referidos, o comportamento do maciço, em torno duma cavidade recém-aberta, tende para um estado final de estabilidade, a instalar-se a partir dum contorno com geometria conveniente que, em regra, se situará não na superfície da escavação mas mais para o interior do terreno.

À medida que, por deformação ou por fracturação no contorno da cavidade, o maciço se vai descomprimindo na vizinhança, o correspondente material rochoso vai sendo, cada vez mais, sujeito à possibilidade de actuação de acções de peso. Estas, como é lógico, far-se-ão sentir predominantemente no tecto da cavidade e, se houver fracturação, serão tanto mais importantes quanto maior for, aí, a espessura do terreno fracturado, ou seja, quanto maior for a distância a que se situar o envólucro de rocha comprimida, auto-sustida, em relação ao contorno rochoso aparente.

3.

Com o sustimento mineiro consegue-se evitar ou, pelo menos, minorar os efeitos da queda deste material rochoso fracturado, mais ou menos solto, sujeito a acções de peso. Por outro lado, aplicando esforços contra o contorno duma cavidade, consegue-se, com os elementos de sustimento, contrariar a obrigatoriedade de serem aí nulas as tensões normais na direcção do vazio, reduzindo assim, nesse contorno, a possibilidade de criação de tensões de corte que venham a provocar deformações plásticas ou roturas do terreno; além disso, contrariando também, em certa medida, a expansão do maciço no sentido da cavidade, o sustimento opõe-se igualmente à descompressão do terreno vizinho, contribuindo para que as respectivas características de auto-sustimento sejam mobilizadas mais perto do contorno aparente da escavação, e sejam mais importantes.

Acontece porém que, dadas as características reológicas da generalidade dos maciços rochosos, a maior parte das deformações e das roturas nos contornos duma cavidade após uma dada fase da sua escavação e, consequentemente, a diminuição, ou perda, da capacidade de auto-suporte do maciço circundante verifica-se logo após essa fase de escavação. Sendo assim, os sistemas de sustimento só conseguem contribuir eficientemente para a mobilização das características de auto-sustimento dos maciços se forem aplicados muito rapidamente após a criação dos vazios.

Por outro lado, para que a acção exercida pelo sustimento contra o contorno duma cavidade tenha importância sensível como acção mobilizadora de auto-sustimento, a respectiva deformabilidade não pode ser superior à que corresponde à possibilidade de absorção duma carga importante, transmitida pelo terreno. Se assim não for, embora a resistência do sustimento possa ser grande, tal resistência somente será parcialmente mobilizada, exercendo um papel apenas controlador das acções de peso que, progressivamente, vão sendo exercidas pelos blocos de material que se vão destacando do contorno da cavidade, à medida que vai aumentando, até à situação de equilíbrio, a zona clástica vizinha da escavação.

Em relação ao sustimento, importa não confundir as duas funções distintas, acabadas de apontar: a) limitação da expansão do terreno e, consequentemente, da sua descompressão na vizinhança dos vazios; b)

sustentação de material rochoso descomprimido e mais ou menos fracturado, que actua por simples acção de peso.

4.

Quanto ao entulhamento, é ideia tradicional muito generalizada que ele constitui um sistema de sustimento. É tal ideia que importa corrigir pois, salvo em circunstâncias muito particulares, o entulhamento não consegue contribuir de maneira eficaz para o aumento das características de suporte do terreno; apenas controla os efeitos da deslocação do material fracturado mais ou menos solto, que se sobrepõe às cavidades. Quer dizer, das duas funções exercidas correntemente pelo sustimento, apenas consegue desempenhar uma e essa apenas na medida da sua capacidade de suportar carga, capacidade essa dependente da respectiva deformabilidade.

A deformabilidade do entulho apresenta-se, com efeito, como uma das suas características mais importantes, não só para o controlo da queda de material fracturado, acabado de referir, mas também para a capacidade de, por transferência, absorver carga que anteriormente se encontrava totalmente aplicada nas zonas dos maciços vizinhas das cavidades que foram entulhadas.

Conforme algumas constatações experimentais, comprovativas, de resto, do resultado de análises efectuadas com modelos numéricos de elementos finitos, para que tal transferência de carga se verifique significativamente, as relações, tanto entre os módulos de deformabilidade como entre as resistências à compressão uniaxial, dos entulhos e das rochas constituintes dos maciços circundantes das cavidades entulhadas parecem não poder descer abaixo de 1/20. Se essas relações são menores, tudo se passa praticamente, do ponto de vista geomecânico, como se as cavidades estivessem abertas, sem qualquer entulho.

Resistências e coeficientes de deformabilidade de entulhos com ordens de grandeza correspondentes ao acabado de indicar não são, todavia, fáceis de obter, pelo menos antes que os mesmos entulhos sejam sujeitos a intensas compactações, que lhes reduzam apreciavelmente os volumes de vazios. Tais compactações, a serem feitas por meios mecânicos, apresentam-se como de custo elevadíssimo e de efeitos duvidosos. Se de origem natural, por efeitos de convergência dos contornos das cavidades, as compactações só se mostram geralmente importantes quando os entulhos são colocados logo após a criação dos vazios, quando, como atrás já foi referido, as convergências são maiores; tal não é em regra possível na prática mineira.

Sem pretender entrar no pormenor das possíveis composições dos entulhos mineiros, muito variadas, interessa notar aqui que a preparação de entulhos com resistências à compressão uniaxial de 50 kg/cm^2 a 70 kg/cm^2 e módulos de deformabilidade da ordem de 40 000 kg/cm^2 a 45 000 kg/cm^2, satisfazendo em regra à relação mínima de 1/20 atrás referida, não é fácil, mas é possível (1), por exemplo, à custa da mistura, imediatamente antes da aplicação, de material rochoso seco, fragmentado a – 150 mm, com calda de cimento, esta com relações água/cimento variando entre 0,65 e 1,00 e incorporando cimento, em relação ao peso da rocha fragmentada, à razão de 5%; o transporte e a mistura dos componentes deste entulho exige, todavia, equipamento dispendioso, só justificável para entulhamentos em larga escala.

De notar também que, na composição de entulho acabada de referir, o cimento tem como principal função conferir coesão ao agregado, o que tem geralmente interesse para permitir, nas sequências de exploração, manter expostas e verticais, em boas condições de estabilidade, paredes de entulho anteriormente colocado. O proporcionar aumento de coesão é, de resto, como é sabido, a principal função do cimento nos chamados entulhos cimentados.

No que respeita à resistência e à indeformabilidade, elas são de resto, dum modo geral, tanto maiores quanto menor é o volume de vazios do entulho ou, o que traduz o mesmo facto, quanto mais o seu peso específico se aproxima do peso específico dos fragmentos de rocha que o constituem. Consegue-se caminhar no sentido da obtenção das composições mais pesadas e mais resistentes utilizando granulometrias convenientemente estudadas para reduzir ao mínimo o volume de vazios e, logicamente, partindo de calibres os maiores possíveis.

Tratando-se de entulhos a transportar e a colocar hidraulicamente, geralmente constituídos apenas por partículas finas e muito finas, a granulometria e a compactação não podem ser levadas para além dos limites que asseguram uma boa drenagem do excesso de água utilizado para o transporte (em regra efectuado com relações água/sólidos ultrapassando 18/1), sem o que o entulho não consolida. Em tais condições, e mesmo com adições de cimento já apreciáveis, da ordem de 20%, não se conseguem geralmente resistências à compressão uniaxial superiores a 30 kg/cm^2, o que, pelo anteriormente dito, é em regra insuficiente para que o entulho desempenhe papel activo no sustimento ou na absorção de carga.

É de assinalar que, nos entulhos cimentados, a resistência aumenta com a diminuição da quantidade de água utilizada. Tal facto conduziu às técnicas (2) que empregam a centrifugação para retirada de água, após transporte hidráulico e antes da adição de cimento, este praticamente apenas com a função de desidratador adicional; com estas técnicas, nas quais o entulho, com mais de 80% de sólidos, é então bombado para os locais de aplicação, conseguem-se entulhamentos com boas coesões mas ainda pouco conhecidos no que respeita às suas características de absorção de carga.

Antes de finalizar, interessa referir que, por vezes, o entulhamento exerce um outro tipo de acção, não indicado atrás para o sustimento. Trata-se da acção de cintagem que, em torno de pilares (3), faz com que estes, por aplicação de confinamento lateral e à imagem do que se passa nos ensaios triaxiais de laboratório, em que pressões laterais relativamente baixas provo-

cam acréscimos espectaculares de resistências à compressão, aumentem significativamente a sua capacidade de suporte. Esta acção, explorada nos métodos de lavra por pilares-esteios entulhados, não obriga, de resto, a que a cintagem dos pilares pelo entulho ultrapasse dois terços da respectiva altura. Trata-se, todavia, de uma contribuição activa indirecta do entulhamento para a estabilidade da cavidade entulhada.

5.

Muito mais se poderia acrescentar sobre as implicações geomecânicas do entulhamento mineiro. Pensa-se, no entanto, que o apresentado é o suficiente para reavivar o interesse pelo entulhamento por parte de todos que, trabalhando na exploração mineira, do mesmo têm que se ocupar.

REFERÊNCIAS

(1) — Mello Mendes, F. — Visita à mina de Kidd Creek (Canadá) em 1982 (Notas pessoais não publicadas).

(2) — Mello Mendes, F. — Visita à mina de Western Holdings, Welkom (África do Sul) em 1982 (Notas pessoais não publicadas).

(3) — Mello Mendes, F. — Visita à mina Dolphin, King Island (Austrália) em 1983 (Notas pessoais não publicadas).

ELECTROQUÍMICA E ENERGIA

C.A.C. SEQUEIRA

Secção de Fenómenos de Transferência Aplicados, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa

RESUMO:

Partindo-se da estrutura da electroquímica moderna, mostra-se resumidamente como este ramo do conhecimento tem fortes implicações na área da energia.

ABSTRACT

The scope of modern electrochemistry and its impact on energy science is outlined.

1 — INTRODUÇÃO

A electroquímica tem-se revelado nas duas últimas décadas como uma área de conhecimento em franco desenvolvimento, sendo hoje uma ciência profusamente multidisciplinar e com implicações em assuntos tradicionalmente englobados na área da energia. A electroquímica constitui a base de muitas fontes de alimentação como as baterias e as pilhas de combustível. Porém, a electroquímica moderna abrange muitas mais áreas da conversão da energia, armazenamento e tecnologias de utilização. Partindo-se da estrutura da electroquímica moderna, procura-se mostrar nesta breve nota como as ideias e técnicas electroquímicas estão envolvidas no desenvolvimento das fontes de alimentação e na expansão da ciência da energia.

2 — ÂMBITO DA ELECTROQUÍMICA MODERNA

A electroquímica moderna compreende o estudo das soluções iónicas e a ciência da miríade de fenómenos que ocorrem nos eléctrodos. A análise adequada dos problemas abrangidos por estas grandes divisões da electroquímica requer, em geral, que se recorra a outras áreas científicas (por exemplo, cinética química, física do estado sólido, instrumentação electrónica, etc.), resultando desta interacção um enriquecimento quer dessas áreas quer da electroquímica. Duma maneira geral, as principais áreas da electroquímica moderna podem pois classificar-se como se mostra na Tabela I. Embora muitas destas áreas contribuam mais ou menos significativamente para as tecnologias energéticas, há uma que tem um significado relevante na área da energia e que é a electroquímica física: esta constitui a fronteira avançada onde os conceitos de electroquímica se combinam com as noções da ciência do estado sólido de modo a uma maior clarificação dos problemas associados com as interfaces sólido-electrólito, os electrólitos sólidos e as múltiplas aplicações daí resultantes. As áreas principais de actividade em electroquímica física listam-se na Tabela II.

A electroquímica é, por conseguinte, uma disciplina científica rica capaz de gerar por esse facto apenas projectos de investigação altamente estimulantes; mas a sua importância recrudesce pelo facto de ela constituir uma ferramenta importante no solucionamento de problemas tecnológicos e sociais preocupantes.

A importância da electroquímica em inúmeros processos industriais tem-se manifestado desde os tempos de Michael Faraday, mas é na resolução de problemas contemporâneos e dos que se prevêem no futuro que se avizinha que as suas implicações científicas, tecnológicas e económicas adquirem uma nova dimensão. Neste contexto, aborda-se aqui apenas o impacto da electroquímica na ciência da energia.

3 — IMPACTO DA ELECTROQUÍMICA NA CIÊNCIA DA ENERGIA

A electroquímica constitui a base de diversas áreas da ciência da energia, algumas das quais se listam na

Original recebido para publicação em 20/2/84

Tabela III. Dado o propósito de se ser o mais sucinto possível, apresentam-se de seguida considerações sinópticas dessas fronteiras avançadas da energética electroquímica.

A conversão electroquímica de combustíveis químicos em electricidade consegue-se com uma eficiência elevada por meio de baterias primárias alimentadas em regime contínuo, as quais são vulgarmente designadas por pilhas de combustível. Estas pilhas, quando combinadas com electrolisadores, constituem um meio eficaz de armazenamento de energia. Outra possibilidade de armazenar electricidade com eficácia é oferecida pelas bateriais de elevada densidade energética. Uma área em que, neste momento, se investe consideravelmente é a da conversão fotoelectroquímica de energia solar para obter combustíveis sintéticos e/ou electricidade.

A produção de metais usados em bens de consumo envolve gastos de energia consideráveis. A perda de metais motivada pela corrosão de automóveis, pontes, equipamento industrial, etc., origina um dispêndio de energia que pode ser evitável pela disseminação alargada das bases electroquímicas da corrosão e sua inibição.

A electrólise industrial tem um grande emprego quer na extracção de metais a partir dos seus minérios, quer da produção de muitos produtos químicos como o flúor, o cloro, o hidrogénio, o oxigénio, e a soda cáustica. O conhecimento mais adequado dos mecanismos dos processos de eléctrodo e, por conseguinte, o desenvolvimento de eléctrodos mais estáveis e com uma maior actividade electrocatalítica, fornece um meio para a minimização da energia eléctrica usada nestes processos industriais.

A electroquímica também constitui a base de alguns processos usados na reciclagem de metais desperdiçados para a "sucata", do que resulta uma maior conservação de energia.

Nas operações e trabalhos de manutenção dos reactores nucleares, levantam-se problemas de prevenção anticorrosiva e de tratamento de superfície (descontaminação) dos "loops" de circulação dos fluidos, e a electroquímica constitui o núcleo desse "know-how". A concentração final de D_2O em 95% de água pesada pode processar-se convenientemente por via electrolítica. O trabalho laboratorial relacionado com a fusão nuclear, bem como as interfaces metal/plasma que se encontram nos arcos eléctricos e interruptores de circuitos, podem ser tratadas quantitativamente em termos de um modelo electroquímico. A acção molhante de superfícies sujeitas a campos eléctricos fortes, como sucede na engenharia de potência, apreende-se melhor se considerada como um fenómeno interfacial electroquímico.

A conversão de energia bioquímica nos animais, incluindo seres humanos é de natureza electroquímica. A experiência clássica de Galvani que se ilustra na Fig. I mostra como a electroquímica está intimamente relacionada com a vida biológica e correlaciona perspectivas excitantes para a bioelectroquímica nas áreas da medicina e das ciências aplicadas da vida.

TABELA I

Áreas Principais da Electroquímica Moderna

(1) Soluções iónicas e termodinâmica dos electrólitos.
(2) Dupla camada electroquímica e interfaces carregadas em geral.
(3) Cinética e mecanismos das reacções electroquímicas; teorias de transferência de carga.
(4) Química electroanalítica.
(5) Electroquímica aplicada: esta área inclui a investigação e desenvolvimento (à escala laboratorial) em domínios como a corrosão e protecção de metais; electrodeposição, electrorefinação e extracção electrolítica de metais; baterias; pilhas de combustível; condensadores electrolíticos, coulómetros electroquímicos; sensores e mostradores electro químicos; maquinagem electroquímica e electrosíntese, etc.
(6) Engenharia electroquímica: esta constitui a examinação de processos industriais ou projectos de instalação piloto em que estão envolvidos princípios de electroquímica e conceitos de engenharia.
(7) Electroquímica interdisciplinar: ocupa-se do estudo dos fenómenos naturais para cuja elucidação há que recorrer à electroquímica e a outra área de conhecimento tal como a química coloidal e das superfícies, a termodinâmica dos processos irreversíveis, a bioelectroquímica, a biofísica, a poluição das águas, as membranas permutadoras de iões e diversos aspectos do estado sólido e da ciência dos materiais.

TABELA II

Tópicos Avançados de Electroquímica Física

Electroquímica dos semicondutores.

Electroquímica dos materiais isolantes (por exemplo, antraceno).

Electroquímica dos polímeros electroactivos (por exemplo, poliacetileno).

Oxidação anódica dos metais.

Reacções sobre superfícies desmetalizadas.

Electrocatálise por metais.

Acção das imperfeições cristalinas nas reacções de dissolução e deposição metálica.

Electrólitos sólidos: o gelo.

Níveis de energia nos sólidos e electrólitos.

Electrobiofísica.

Implicações industriais.

Com o que se acaba de expôr, procura-se sensibilizar os colegas para o facto de que a electroquímica desempenha um papel relevante no domínio da energia, quer esta seja encarada nos seus aspectos científicos ou nas suas áreas de aplicação. A aprovação do Plano

Energético Nacional e a movimentação que existe no país no que respeita à ENERGIA vai, com toda a certeza, obrigar a que ela passe a ser encarada em novos moldes, particularmente no que respeita aos seus aspectos multidisciplinares. Neste contexto, pensa-se que a ELECTROQUÍMICA poderá desempenhar um papel relevante nas acções de expansão que decorrerão dessa movimentação.

TABELA III Sectores da Energia de Natureza Electroquímica

1. **Sistemas de energia**

   (i) Electrolisadores (armazenagem).
   (ii) Pilhas de combustível.
   (iii) Baterias de densidade energética elevada (armazenagem).
   (iV) Células fotoelectroquímicas.

2. **Conservação de energia**

   (i) Corrosão e inibição da corrosão.
   (ii) Processos electrolíticos industriais mais eficientes.
   (iii) Reciclagem de metais.

3. **Energia nuclear e engenharia das energias**

   (i) Prevenção anticorrosiva e descontaminação nos reactores nucleares.
   (ii) Concentração final de D_2O.
   (iii) Interfaces metal/plasma (fusão nuclear, arcos eléctricos, comutadores de circuitos, etc.).
   (iV) Acções molhantes de superfícies sob o efeito de campos eléctricos elevados.

4. **Conservação de energia electroquímica nos seres vivos.**

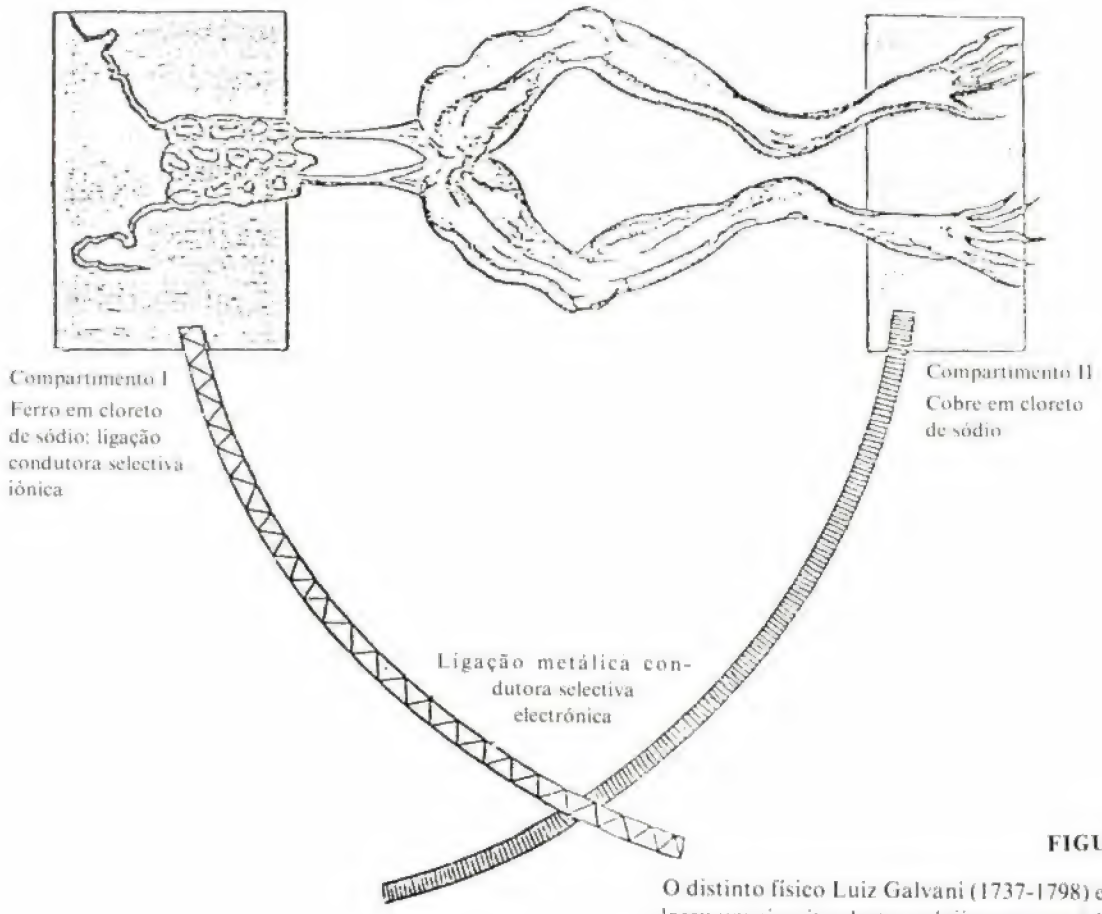


FIGURA 1

O distinto físico Luiz Galvani (1737-1798) estabeleceu um circuito electroquímico com uma bateria de ferro/cloreto de sódio/cobre ligada às extremidades da perna e do nervo crural interno duma rã.

NOVOS MATERIAIS PARA FERRAMENTAS DE CORTE — NITRETO DE BORO CÚBICO (CBN)

RUY M. D. MESQUITA *

SUMÁRIO

O presente artigo pretende divulgar um novo material para ferramentas de corte, indicando o seu campo de aplicação preferencial e as condições de corte típicas. É ainda apresentada uma técnica que permitirá a comparação de diferentes materiais para ferramentas com vista à selecção do mais adequado sob determinadas condições de corte.

ABSTRACT

In this paper a new cutting tool material is presented as well as the application field and the typical cutting conditions. A technique for a comparative study of different cutting tool materials is indicated. This technique can be used to obtain reliable data for cutting tool selection.

1. INTRODUÇÃO

Embora seja usual a aplicação deste material nas operações de rectificação, apenas recentemente ele começou a ser aplicado na produção de pastilhas para torneamento ou fresagem. No entanto, estima-se que o consumo de insertos de CBN pode ter atingido, no Japão, em 1982, 1% da quantidade total de insertos.

A partir de grãos muito finos de nitreto de boro de estrutura hexagonal, que são sujeitos a uma elevada compressão e temperatura na presença de um metal (que forma uma fase de aglomerante) é obtida uma massa sinterizada, policristalina, de nitreto de boro cúbico. Este material pode ser fornecido, dependendo do fabricante, sob a forma de insertos sólidos (redondos, quadrados, triangulares ou romboidais) ou sob a forma de uma camada de CBN revestindo um substracto de carbonetos.

O presente artigo pretende divulgar algumas das suas principais características tecnológicas e o campo de aplicação preferencial.

(*) *Engenheiro Mecânico. Assistente do IST.*

Original recebido para publicação em 17/4/84.

2. PROPRIEDADES FÍSICAS

É reclamado para o CBN, que é comercializado sob as marcas Amborite pela De Beers Industrial Diamond Division e Borazon pela General Electric, uma dureza a frio e a quente muito superior à dos carbonetos e cerâmicas e ainda, uma resistência ao choque elevada.

Acresce a sua elevada condutibilidade térmica com o consequente aumento da taxa de evacuação do calor desenvolvido, a sua estabilidade e pequena afinidade com os aços a elevadas temperaturas e a sua elevada resistência à oxidação.

O quadro n.º 1 permite comparar algumas das suas características mecânicas.

3. APLICAÇÕES

Actualmente, as aplicações típicas deste tipo de material situam-se no campo do torneamento e fresagem. São eles:

Torneamento de:

a) Cilindros de laminagem em ferro fundido duro (vazado em coquilha) 45 a 68 HR_c;
b) Cilindros de laminagem em aço forjado temperado (45-68 HR_c);
c) Componentes resistentes à abrasão em ferro fundido branco cromo-níquel (55-65 HR_c) —Nihard;
d) Aços encruados por deformação plástica e aços rápidos (60 HR_c);
e) Componentes endurecidos superficialmente (cementados, nitrurados, temperados à chama);
f) Ferros fundidos cinzentos.

Fresagem de:

g) Barramentos em Meehanit endurecida (56 HR_c);
h) Ligas de níquel (a partir de 35 HR_c).

Em resumo, este material possui excelentes capacidades de corte na maquinagem de metais ferrosos com

Quadro n.º 1

Material	Dureza Knoop (G Pa)	Tensão Rotura ao corte (G Pa)	Tensão Rotura (G Pa)	Módulo Young (G Pa)	Módulo Elast. Transv. (G Pa)	Coef. Poisson
CBN	40,5	0,57	0,45	680	279	0,22
Carboneto Tungsténio K 10 (ISO)	17,9	1,7	1,01	630	258	0,22
Óxido Alumínio + Carboneto Titânio	17,1	0,26	0,24	365	147	0,24

Quadro n.º 2

Material a maquinar	Dureza aprox.	Velocidade (m/min)	Profundidade de corte (mm)	Avanço mm/rot (* mm/dente)	Observações
Torneamento					
Ferro fundido branco c/adições Cr e Ni	58 HR_c	50	2,5	0,35	Insertos redondos e chanfrados
Ferro fundido branco vazado em coquilha	55 HR_c	60-100	2	0,4	Insertos redondos e chanfrados
Aço rápido	62 HR_c	60-120	2	0,2	Corte interrompido impossível
Aço ferramentas encruado	60 HR_c	80	2	0,25	—
Ferro fundido cinzento	220 HB	600-800	0,1-2	0,1-0,4	Essencial a alta velocidade de corte
Ferro sinterizado	200 HB	300	0,5	0,1	
Ligas de cobalto e de níquel	a partir de 35 HR_c	200-250	1	0,25	Não são aconselháveis avanços e velocidades pequenos. Nem todas as ligas podem ser maquinadas
Fresagem					
Meehanite	55 HR_c	300	0,5	0,5*	Insertos redondos e chanfrados
Ferro fundido branco c/adições Cr e Ni	58 HR_c	200	1	0,25*	Idem
Aço ferramentas encruado	60 HR_c	180	1	0,2*	
Ligas duras de níquel	a partir de 35 HR_c	220	0,5	0,3*	

uma dureza compreendida entre 45 e 65 HR_c. No entanto, no caso de algumas ligas de níquel (Inconnel, Nimonic, etc.) os resultados não são os melhores e no caso do corte de materiais macios (aços ao carbono macios ou de baixa liga, por exemplo), estão sujeitos a desgastes superiores aos verificados com as classes de carbonetos adequados. Pensa-se que fenómenos relacionados com a afinidade do CBN com algumas fases macias do aço poderá ser responsável por esse desgate.

4. CONDIÇÕES DE CORTE TÍPICAS

Como muitos outros materiais para ferramentas, o CBN pode ser usado numa ampla gama de velocidades, avanços e profundidades de corte. Obviamente, a vida da ferramenta dependerá dessas condições. Muitas vezes a escolha de um conjunto de condições é imposta por especificações tais como o acabamento superficial da peça, restrições próprias da máquina-ferramenta (potência, rigidez) etc.

O quadro n.º 2 apresenta alguns valores típicos.

5. ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DO CBN

A vida (T) de uma determinada ferramenta é especialmente dependente da velocidade de corte (v) e do avanço (do qual depende a espessura da apara). De acordo com Taylor e outros investigadores, para determinadas condições de corte será válida a seguinte expressão:

$$v \; T^n \; e_{eq} = C \qquad (1)$$

em que

e_{eq} — espessura equivalente da apara
n e C — Constantes

A figura 1 compara a relação entre a velocidade de corte e a vida para ferramentas de CBN e cerâmicas (Al_2O_3 + Ti C) na maquinagem de um aço para ferramentas temperado a 58 HR_c.

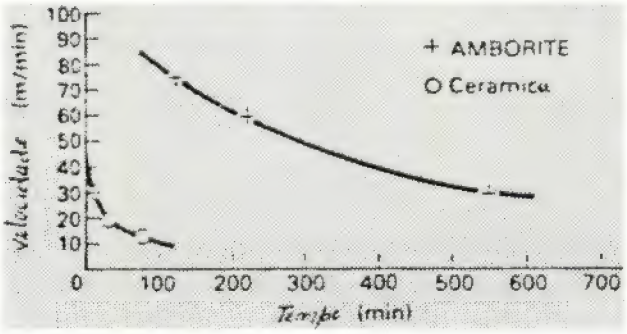


FIGURA 1

Pode ser constatado a partir destas curvas que, para uma determinada combinação de **v** e **a** a vida duma ferramenta de CBN poderá ser muito superior à da ferramenta cerâmica adequada. Também, para um determinado tempo de duração, a velocidade de corte para ferramentas de CBN poderá ser 2 a 3 vezes superior.

Uma análise mais completa da gama de velocidade e avanços para os quais uma dada ferramenta pode ser utilizada e o seu relacionamento com a sua duração pode ser feita com a ajuda dos diagramas $T - v - e_{eq}$.

O conceito de espessura equivalente da apara poderá ser facilmente entendido pela análise da figura 2.

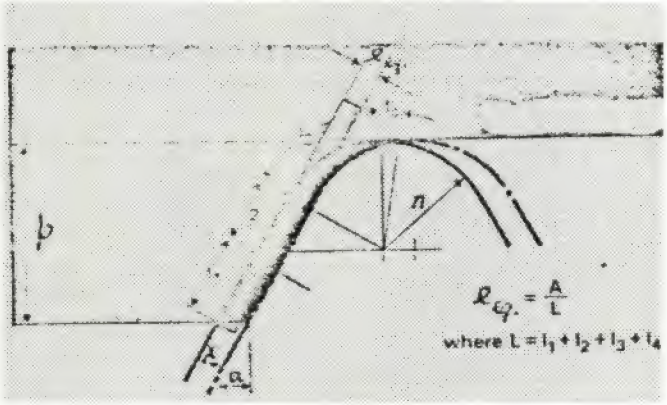


FIGURA 2

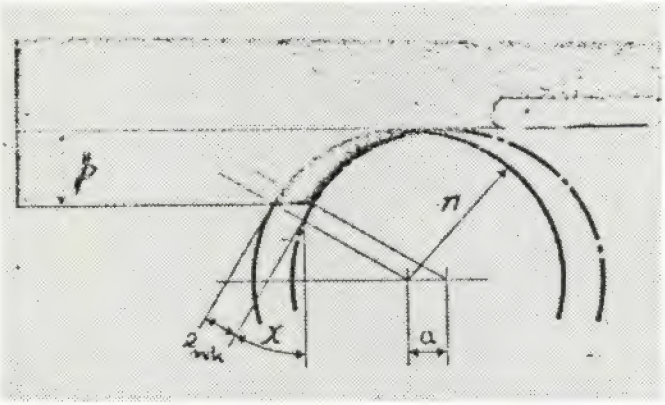


FIGURA 3

Conforme ilustra a figura, a espessura equivalente da apara é a espessura duma apara imaginária com uma área A = a x p e uma largura L, igual à soma dos comprimentos elementares das arestas de corte principal e auxiliar e ainda do bico, em contacto com a peça. Sendo assim,

$$e_{eq} = \frac{A}{L} = \frac{a.p}{\cos\chi \; |p - r(1 - \sin\chi)| + \frac{\pi}{180} - r(90 - \chi) + \frac{a}{2}} \qquad (2)$$

em que

a — avanço

p — profundidade de corte

r — raio de bico

χ — ângulo do corte aparente

Esta equação é válida apenas quando a profundidade de corte **p** é grande quando comparada com o raio de bico. Para os casos em que **p** é da ordem de grandeza de **r** ou em que são usados insertos redondos (o que é muito vulgar), deve ser utilizado na expressão de Taylor generalizada o conceito de espessura de apara máxima ($e_{máx}$) que, de acordo com a figura 3 será definida por:

$$e_{máx} = a \cos \left| \arc \sin\left(\frac{r-p}{r}\right) \right| \qquad (3)$$

A figura 4 apresenta um diagrama T-v-$e_{máx}$ típico e que permite a comparação das capacidades de corte de ferramentas de CBN e cerâmicas no caso da maquinagem dum aço para ferramentas.

Utilizando este tipo de diagramas será possível não só comparar diferentes ferramentas como também escolher uma determinada combinação de avanço e velocidade de corte que possibilite uma duração conveniente da ferramenta.

De notar no entanto, que este diagrama foi estabelecido para uma geometria de corte tal que r =6,35 nm e p =2 mm. No caso de serem utilizados outros valores, a coluna em ordenadas que representa o avanço deverá ser deslocada para baixo ou para cima de forma a que seja satisfeita a relação (3).

A análise da figura 4 permite-nos retirar as seguintes conclusões:

— Para uma velocidade de corte de 30 m/min e um avanço de 0,16 mm/rot as vidas das ferramentas de CBN e cerâmicas são respectivamente 500 e 12 min.

— Para uma vida de 100 min, a ferramenta da CBN poderia ser usada a uma velocidade de 30 m/min e um avanço de 0,25 mm/rot enquanto a cerâmica apenas admitiria respectivamente 15 m/min e 0,12 mm/rot. A vantagem sob o ponto de vista do volume de aparas removidas na unidade de tempo é evidente.

Ensaios intensivos realizados em muitos outros materiais com durezas compreendidas entre 50 e 60 HR_c permitem generalizar estas conclusões a outros materiais e com insertos de geometrias diferentes (c/ ou s/ chanfro).

Nos casos em que se apresentavam descontinuidades no corte, devido a inclusões de partículas duras ou porosidades dando origem a uma curta vida das ferramentas cerâmicas, comparou-se a aptidão do CBN neste tipo de corte com a das ferramentas de carbonetos, K 10, de maior resistência ao choque. Os diagramas T-v-$e_{máx}$ continuaram a indicar a mesma tendência.

Como foi referido em 3., ferramentas de CBN apresentam um desgaste anormalmente elevado no corte de aços macios e de baixa liga. Um estudo realizado pela "Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization of Manufacturing Technology" — Austrália, demonstrou que no caso do corte de um aço de baixa liga (EN 26, norma B.S.) com uma dureza 32 HR_c, o desgaste das ferramentas de CBN era cerca de 3 vezes superior ao duma ferramenta de cerâmica mista (Al_2O_3 + Ti C). O mesmo aço, temperado em óleo com uma dureza 67 HR_c continuará a provocar um desgaste maior nas ferramentas de CBN se a velocidade de corte for de 50 m/min. O aumento da velocidade para 75 m/min invertia esta situação dado que a ferramenta cerâmica apresentava roturas na aresta de corte (lascamento) ao fim de 2 min de corte enquanto o CBN continuava com a sua capacidade de corte. Este facto deve-se provavelmente à pequena resistência das cerâmicas a choques térmicos e aponta para a necessidade de maximizar a velocidade de corte com ferramentas CBN, no caso de corte de aços de baixa liga temperados.

6. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE CORTE

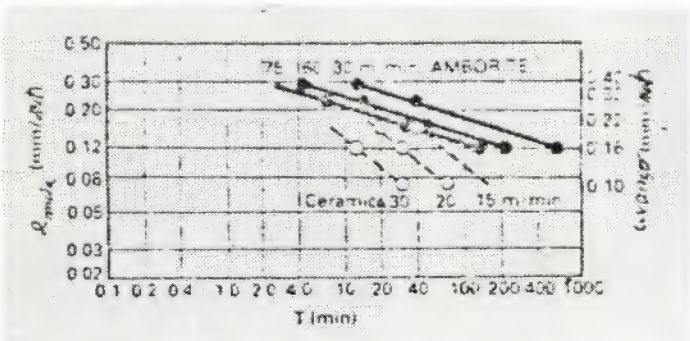
Como é do conhecimento geral, o custo de produção por peça é mínimo para uma determinada velocidade de corte. Para velocidades superiores a esta, a parcela do custo relacionada com as ferramentas (custo da ferramenta e da sua substituição ou afiamento) aumentará. Verifica-se também que, quando o avanço aumenta, o custo unitário diminui e essa velocidade económica de produção desloca-se para valores inferiores. Este facto aponta para a necessidade de serem adoptados avanços grandes, aliás como convém nas operações de desbaste. Se no caso de ferramentas cerâ-

FIGURA 4

Aço: 2% C; 13% Cr; 0,3% Mn; 0,25% Si
Temperado 58 HR_c

Ferramenta CBN: "Amborite", redonda, chanfrada.

Ferramenta cerâmica: (Al_2O_3 + Ti C) RNMN 120300 T, redonda, chanfrada.



micas tal aumento poderá ser limitado pela sua inferior resistência ao choque, já no caso do CBN tal não acontece. A figura 5 ilustra a diferença de comportamento destas duas qualidades, no corte dum ferro fundido branco vazado em coquilha (chill cast iron) com uma dureza 55 HR_C.

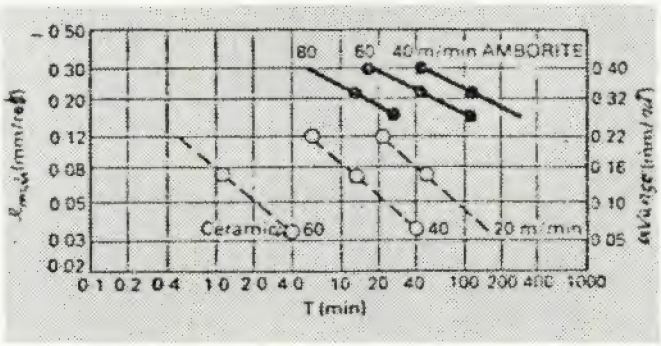


FIGURA 5

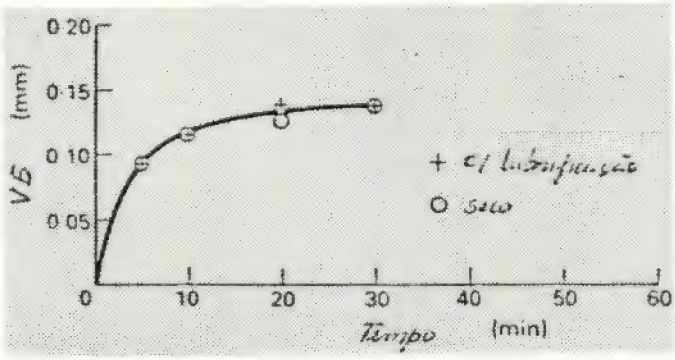


FIGURA 6

LUBRIFICAÇÃO

Ensaios realizados pela De Beers, na sua qualidade de CBN — "Amborite", indicam que a utilização de um óleo de corte tem pouca influência na duração das ferramentas de CBN ou no acabamento superficial da peça. A figura 6 apresenta a evolução do desgaste linear na face de saída ao longo do tempo com e sem lubrificação. A variação na rugosidade da peça também não é sensível.

Em resumo, o CBN — "Amborite" poderá ser utilizado sem lubrificação excepto nos casos em que se verifique um aquecimento exagerado da peça ou do suporte do inserto que poderá dar origem a uma dilatação deste com o consequente prejuízo no acabamento da peça.

Como já foi referido, o CBN é pouco susceptível a fissuras devido a choques térmicos, ao contrário do que se passa com as cerâmicas.

No caso de qualidades de CBN, revestindo um substracto de carboneto é aconselhável a utilização de óleos de corte.

GEOMETRIA DOS INSERTOS

Os insertos de CBN, apresentam-se com as formas indicadas no ponto 1, e são montados em suportes com inclinação negativa (ângulos de ataque e obliquidade), aperto por grampo e apoiados em calços rectificados de carboneto de tungsténio. No caso dos insertos "Amborite", eles são reversíveis, isto é, poderão ser utilizadas as arestas de corte de ambas as faces. A utilização de ângulos de ataque negativos (com o consequente robustecimento do gume) conjuntamente com as elevadas velocidades de corte utilizadas dão origem a uma elevada geração de calor no plano de corte. Nestas condições o aquecimento do material a cortar, além de intenso à superfície, é muito rápido e ele tem uma tendência para amaciar. Poderemos então considerar que o corte é adiabático, o que facilita a formação de apara e reduz as forças de corte. Este aumento de calor gerado dá origem a aparas mais quentes e no que se refere à ferramenta, a uma taxa de extracção de calor suficientemente elevada dada a elevada condutibilidade térmica do CBN (superior à do cobre).

Os insertos de CBN poderão apresentar-se com as arestas de corte chanfradas ou não. As arestas chanfradas promovem uma duplicação de vida do inserto, especialmente no caso de cortes interrompidos ou com descontinuidades do tipo microscópio. No entanto, as forças de corte são cerca de 30% superiores. No caso de operações de acabamento ou no corte de peças esbeltas devem ser preferidas as aresas não chanfradas. Os insertos redondos devem ser utilizadas preferencialmente, quando se trata de corte interrompido.

7. CONCLUSÕES

O nitreto de boro cúbico aplicado no fabrico de ferramentas de corte preenche um espaço importante na maquinagem de metais ferrosos de elevada dureza, mesmo no caso de cortes interrompidos. A possibilidade de serem utilizados no corte destes materiais a grandes velocidades de corte (50-120 m/min) e grandes avanços permite alcançar taxas de remoção de aparas elevadas quando comparadas com as obtidas com os materiais convencionais. No entanto continua a ser um obstáculo à sua utilização o seu elevado custo.

8. AGRADECIMENTOS

O autor agradece à De Beers Industrial Diamond Division os elementos fornecidos e que tornaram possível a divulgação de certos resultados de ensaios e condições de corte típicas.

9. REFERÊNCIAS

1. Amborite — Physical properties — information sheet 1.1.
2. Amborite — The analysis and prediction of tool life-information sheet T.5.1.
3. The selection of machining parameters using Amborite — A.T. Notter and P.J. Heath — Industral Diamond Review 3/81.
4. Amborite — machining of... — information sheets T11.1; T12.1; T13.1 e T14.1.

A INFORMAÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA NAS ESCOLAS DE ENGENHARIA PORTUGUESAS *

MANUELA AZEVEDO (1), **MARIA ODETE BARROS HENRIQUES** (2), **ISABEL MARIA REIS** (3) e **GABRIELA LOPES DA SILVA** (4)

RESUMO

Analisam-se os resultados obtidos num inquérito realizado no ano lectivo de 1982/83 em várias escolas de engenharia do País e comparam-se com os de outro semelhante levado a efeito no ano lectivo de 1979/80. Com esses inquéritos pretendeu-se avaliar o papel desempenhado na vida dos estudantes de engenharia pelas bibliotecas e pelos fundos documentais existentes quer nas escolas quer fora delas. Em particular, procuravam-se dados sobre hábitos e conhecimentos dos alunos sobre informação científica e técnica, exigências e recursos das escolas e sobre a receptividade, por parte dos alunos, a uma acção de formação nesta área. Apresenta-se a influência do ano, do curso e da escola frequentados. As conclusões tornam evidente a necessidade de alterar a situação.

ABSTRACT

The results of a survey conducted during 1983 in several higher schools of engineers are analyzed and compared to those obtained in a similar action held in 1980. With these surveys it was aimed to evaluate the role played by libraries and their holdings on the students education. In particular, data on students habits and knowledge in the field of scientific and technical information Shool demand and resources as well as students receptivity to training in this field were also looked for. The influence of the year, the branch and the school are presented. The conclusions drawn make evidence of the need for changing the situation.

1 — INTRODUÇÃO

No âmbito do Grupo de Trabalho para a Informação Científica e Técnica da Ordem dos Engenheiros e no sentido de evidenciar fundamentadamente uma situação nas escolas de engenharia do País que consideramos grave, levámos a cabo, no ano lectivo de 1979/80, um inquérito a alunos desses estabelecimentos de ensino. Esse inquérito pretendia aferir o conhecimento que os alunos têm das fontes de informação científica e técnica, o uso que delas fazem e, além disso, a formação que a Escola lhes confere nesse campo. Os resultados obtidos foram apresentados no Congresso 81 da Ordem dos Engenheiros (5). Em síntese, evidenciaram um grau de ignorância bastante elevado e uma influência da Escola praticamente nula.

O reduzido número de alunos então inquiridos, 637, pertencentes apenas a cinco escolas diferentes, impediram-nos de generalizar situações. Por outro lado, nos últimos anos, tem-se falado com muita insistência no acesso à informação e em bases e bancos de dados, pelo que decidimos levar a efeito novo inquérito no ano lectivo de 1982/83 a fim de avaliar a evolução da situação.

2 — OBJECTIVOS DO INQUÉRITO

Pretendia-se avaliar o papel desempenhado na vida dos estudantes de engenharia pelas bibliotecas e pelos fundos documentais existentes quer nas escolas de engenharia quer fora delas. Além disso visava-se como se referiu anteriormente, apreciar a evolução da situação desde a realização do inquérito anterior.

O impresso distribuído (Anexo 1) permite colher dados sobre diversos aspectos do problema em estudo:

— hábitos e conhecimentos dos alunos;
— exigências e recursos das escolas;
— receptividade a uma acção de formação.

A composição da população inquirida, que descreveremos adiante, permite pelo seu lado, evidenciar diferenças de comportamento entre os alunos de diferentes escolas, cursos e anos ao longo destes.

3 — POPULAÇÃO INQUIRIDA

O total de alunos que responderam ao inquérito foi de 2006. Procurou-se abranger todas as escolas de

---

(1) PETROGAL, E.P.
(2) QUIMIGAL, E.P.
(3) Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
(4) Instituto Nacional de Investigação Científica (CDCT).
(5) "Os alunos de engenharia e a informação científica e técnica". Grupo de Trabalho para a informação científica e técnica. Ordem dos Engenheiros. Comunicação apresentada no Congresso 81 da Ordem dos Engenheiros. Lisboa, 1981.

Original recebido para publicação em 15/5/84.

engenharia do país, tendo-se optado por inquirir os alunos de vários anos com especial incidência nos primeiro e último. A distribuição e recolha dos inquéritos foi feita por elementos do corpo docente que se prestaram a colaborar nesta acção.

4 — ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados globais obtidos estão condensados no Anexo 2. O Quadro 1 mostra a distribuição dos alunos por escola:

QUADRO 1

Escola	N.º alunos	Percentagens
Univ. do Minho	115	5,7
Fac. Eng. Univ. Porto	209	10,4
Fac. Eng. Univ. Coimbra	99	4,9
Inst. Sup. Eng. Lisboa	401	20,0
Inst. Sup. Técnico	967	48,2
Inst. Sup. Agronomia	74	3,7
Univ. Nova de Lisboa	12	0,6
Escola Naval do Alfeite	49	2,4
Univ. de Évora	80	4,0
TOTAIS	2006	100,0

É patente a forte influência que os dados referentes ao Instituto Superior Técnico (IST), responsável por 48.2% da população inquirida, vão ter sobre os resultados globais. Esta situação não é de modo nenhum distorcedora da realidade já que a proporção real de engenheiros oriundos do IST é semelhante.

O Quadro 2 sintetiza a distribuição dos alunos por ano:

QUADRO 2

Ano	N.º alunos	Percentagens
1.º	903	45,0
2.º	220	11,0
3.º	512	25,5
4.º	115	5,7
5.º	256	12,8
TOTAIS	2006	100,0

Como seria de esperar, a maior percentagem de alunos diz respeito ao 1.º ano. Em relação aos 2.º e 4.º anos, o reduzido número de alunos inquiridos deve-se ao facto de ter sido pedido aos docentes que colaboraram nesta acção que o inquérito incidisse de preferência sobre os anos ímpares.

Finalmente, podemos ainda observar a distribuição dos alunos pelos diferentes cursos, apresentada no Quadro 3.

QUADRO 3

Curso	N.º alunos	Percentagens
Agronomia (a)	126	6,3
Civil	370	18,4
Electrotecnia (b)	614	30,6
Mecânica	407	20,3
Química	317	15,8
Minas	26	1,3
Metalurgia	18	0,9
Produção (c)	65	3,2
Têxtil	32	1,6
Zootecnia	26	1,3
Biofísica	2	0,1
Oceanologia	3	0,1
TOTAIS	2006	100,0

(a) Inclui Engenharia Agrícola.

(b) Inclui Engenharia de Sistemas e Informática, Electrónica e Telecomunicações.

(c) Inclui os vários ramos de produção industrial.

Da análise deste Quadro ressalta que a Engenharia Electrotécnica, com as suas várias especialidades, abrange cerca de um terço da população inquirida seguindo-se Mecânica e Civil com cerca de um quinto cada.

Analisemos seguidamente a influência de cada um dos aspectos salientados anteriormente nas respostas dos alunos.

4.1. — Influência da Escola

O Anexo 2 resume os resultados obtidos para a totalidade das Escolas inquiridas. Da análise comparada destes valores com os provenientes de cada uma das Escolas ressalta que:

— 71% dos alunos declara não se limitar aos textos das aulas para estudar as matérias, ou seja, consulta também livros recomendados, variando este valor relativamente pouco com a escola.

— 44% dos alunos raras vezes e 11% nunca, vão à biblioteca da escola, quer dizer, esta não é praticamente utilizada por cerca de metade dos alunos. Estes valores não correspondem, contudo, à realidade de cada escola. Com efeito, eles são apenas de 25 e 3% para a Universidade do Minho (UM) e de 18% e 0% para o Instituto Superior de Agronomia (ISA). A Universidade Nova de Lisboa apresenta os melhores resultados com 8 e 0% que não têm muito significado visto incidirem apenas sobre 12 alunos. O mesmo não se pode dizer em relação ao IST cujos valores de 53 e 17% traduzem uma utilização da biblioteca por apenas 30% dos alunos.

— No que respeita ao fim para que a biblioteca é utilizada, 25% assimila-a usualmente a uma sala

de estudo e 47% recorre algumas vezes a ela para esse fim. A consulta quer de livros (15%), quer de revistas (4%) não é usual, atingindo 42% a percentagem de alunos que nunca consultou uma revista. Estes valores globais não traduzem, no entanto, a realidade de cada escola. Na verdade, na UM 36% dos alunos utiliza usualmente a biblioteca como sala de estudo e a consulta de livros, embora baixa, é superior à média (17% usualmente, 69% algumas vezes). Por outro lado na Escola Naval do Alfeite (ENA), apenas 2% dos alunos faz da bibloteca sala de estudo. Os alunos da UNL, com as reservas já referidas, parece terem o hábito de frequentar a biblioteca, o mesmo acontecendo com os do ISA.

— A solicitação das publicações faz-se indiferentemente por títulos ou por assuntos sendo apenas de 16% a percentagem de alunos que consulta ficheiros. Saliente-se, no entanto, que esta percentagem é de 64% para o ISA e de 50% para a UNL.

— Uma elevada percentagem de alunos (73%) não recorre a centros de documentação ou bibliotecas exteriores à Escola a que pertencem o que levaria a concluir que as desta os satisfazem. As entidades mais frequentemente consultadas pelos 24% que procuram outras fontes de informação são as Bibliotecas Municipais, a Biblioteca Nacional e a da Fundação Gulbenkian que, curiosamente, não são as mais adequadas para apoiar estudantes de engenharia.

— Cerca de um quinto dos alunos não se manifesta quanto à capacidade de resposta de centros de documentação ou bibliotecas consultadas. Em relação aos que respondem, a maioria considera-se razoavelmente servida, não atingindo 10% os que admitem que a resposta das entidades referidas é boa.

— O número, a qualidade e a disponibilidade das publicações são, sem dúvida, as maiores deficiências apontadas às bibliotecas das Escolas. A inadequação do horário constitui um factor bastante importante para a quase totalidade, sendo mesmo o mais importante no caso da UNL.

— Em relação à língua estrangeira mais utilizada, o inglês vem, como seria de esperar no âmbito da engenharia, em primeiro lugar, seguido do francês. A situação não é, porém, a mesma para todas as Escolas. Com efeito, o espanhol aparece à frente do inglês na Faculdade de Engenharia de Coimbra (FEC) e na Universidade de Évora (UE). O recurso a literatura em língua alemã é muito raro.

— Cerca de 99% dos alunos inquiridos não foi capaz de dar um exemplo de uma revista de resumos o que nos leva a concluir que não conhecem estas publicações nem as potencialidades nelas encerradas.

— No que respeita ao contacto com patentes, o resultado é também bastante mau, com 82% que nunca consultaram uma patente e 98% que não sabe qual o tipo de informação que dela pode retirar.

— Àcerca dos meios utilizados para elaborar uma bibliografia, a percentagem de 74% de não respostas é elucidativa.

— A maioria dos alunos tem consciência da sua ignorância no domínio da informação científica e técnica que manifesta ao considerar que aulas neste campo seriam bastante ou até muito úteis.

4.2. — Influência do curso

A análise dos resultados do inquérito, do ponto de vista da influência dos diferentes cursos, leva-nos a afirmar:

— Em relação aos alunos que consultam livros recomendados, o valor global de 71% é largamente ultrapassado pelos cursos de engenharia Metalúrgica (IST e FEUP), Sistemas e Informática (UM), Produção Metalo-Mecânica (UM), Electrónica e Telecomunicações (ISEL), Produção Industrial (UNL), Electrónica (ENA) e Biofísica (UE) cujas percentagens são superiores a 80%. Pelo contrário, os cursos de engenharia de Produção de Matérias Plásticas (UM), Minas (IST) e Agronomia (ISA) apresentam valores inferiores a 60%.

— Os alunos que frequentam a biblioteca com mais assiduidade são os dos cursos de engenharia de Produção Industrial (UNL), Produção Metalo-Mecânica (UM), Biofísica (UE) e Agronomia (ISA) com especial relevo para este último atendendo a que o número de alunos é bastante mais significativo que nos outros casos. No extremo oposto temos o caso dos cursos de engenharia Mecânica e Electrotécnica (IST) para os quais a percentagem de alunos que raramente ou nunca frequentam a biblioteca é superior a 70% e ainda, o do curso de Metalurgia em que 33% nunca lá vão.

— A consulta de revistas não faz parte dos hábitos dos alunos, como já tínhamos observado, mas importa aqui salientar os cursos de Sistemas e Informática (UM), Agronomia (ISA), Produção Metalo-Mecânica (UM), Produção Industrial (UNL), Maquinistas Navais (ENA), e Oceanologia (ENA) em que a percentagem de alunos que, às vezes, consulta revistas é superior a 40%.

— A forma como as publicações são requisitadas na biblioteca não apresenta aspectos específicos em função do curso.

— Também no que se refere ao recurso a fontes de informação exteriores à escola, não se evidencia uma forte dependência do curso. O valor oscila entre os 14 e os 34% com alguns pontos exteriores a esta faixa, como os 100% do curso de Engenharia Biofísica (UE), os 46% de Electrónica e

Telecomunicações (ISEL), os 9% de Produção de Matérias Plásticas (UM) e os 12% de Minas (IST).

— A apreciação da capacidade de resposta das bibliotecas parece ter mais a ver com a escola do que com o curso, visto que as variações entre cursos da mesma escola não são significativos.

— Os melhoramentos a introduzir no funcionamento das bibliotecas das respectivas Escolas não são função dos cursos pelo que nada de novo há a acrescentar.

— No que se refere à língua estrangeira mais utilizada, a tendência global observada para o inglês acentua-se para os cursos em áreas de forte concorrência industrial tais como Electrónica, Sistemas e Informática, Química e Produção Industrial em geral.

— Os resultados observados anteriormente, no que respeita a revistas de resumos, dispensam quaisquer comentários adicionais.

— O desconhecimento do que é uma patente é independente do curso.

— Os meios utilizados para a elaboração de bibliografias não variam com o curso. A percentagem de alunos que não respondem a esta questão é aliás bastante elevada.

— O interesse potencial de aulas sobre informação científica e técnica é elevado e independente do curso.

4.3. — Influência do ano

A análise da influência do ano pretende realçar o papel formativo da Escola. Os resultados obtidos levam-nos a concluir que, ao longo dos quatro ou cinco anos de curso, os hábitos de procura de informação não sofrem alterações relevantes. Apenas a consulta de centros de documentação e bibliotecas exteriores à Escola, bastante rara, é ligeiramente acentuada no quinto ano, possivelmente quando os alunos têm de fazer trabalhos de fim de curso. Do exposto se pode concluir que os métodos de estudo não variam ao longo do curso e que os alunos raramente são incentivados a desenvolver trabalhos para além da rotina.

5 — CONCLUSÕES

Em relação ao inquérito realizado em 1979, a situação é praticamente a mesma. Porém a dimensão da amostra agora inquirida já nos permite definir, de forma fundamentada, o diagnóstico da situação. Assim:

— A grande maioria dos alunos recorre à consulta de livros para completar os textos das aulas mas, essa consulta é pouco frequente e mantém-se como tal ao longo do curso.

— O conhecimento das fontes de informação disponíveis, quer na Escola, quer fora desta é escasso convidando a uma séria reflexão os casos das revistas de resumos e das patentes.

— Embora, de entre a literatura em língua estrangeira, a inglesa seja a preferida, o português é a língua mais utilizada. Tendo em conta a escassez de textos científicos e técnicos nesta língua, tal situação confirma a fraca leitura para além dos textos das aulas.

— Quando se analisam as alterações desejáveis no funcionamento das Bibliotecas das Escolas, são sistematicamente referidas a quantidade e a qualidade das publicações existentes, além das condições de empréstimo e do horário. Do exposto se infere que as bibliotecas em questão ou dispõem de pouco material bibliográfico ou não facilitam o respectivo acesso.

— É evidente o desconhecimento de como elaborar uma pesquisa bibliográfica, já que 74% dos alunos não indica os meios a que recorreria para a efectuar e 13% opta por indicar "publicações diversas".

— Bastante positiva é a consciência de que a grande maioria dos alunos, cerca de 80%, tem da sua ignorância no domínio da informação científica e técnica.

— De lamentar é a ausência de papel formativo da Escola, neste campo.

De uma forma global, os resultados do inquérito levam à conclusão de que os alunos saiem das escolas de engenharia sem saberem onde podem encontrar as fontes de renovação dos seus conhecimentos, elemento essencial para o exercício da sua actividade profissional. Numa área como a engenharia, em que a inovação e o desenvolvimento são factores vitais de sobrevivência, há que dotar os engenheiros com a perspectiva da transitoriedade das técnicas e da necessidade de se manter informado.

Se é certo que os recursos documentais existentes nas escolas são parcos e não tendem a aumentar em face da crise generalizada, também é evidente, pelos resultados obtidos neste inquérito, que os mesmos não são devidamente explorados. Tão pouco o são os que existem fora da Escola e que poderiam suprir as potenciais carências sentidas.

Em síntese, podemos concluir que é urgente que as Escolas dêem aos seus alunos uma formação no domínio da informação científica e técnica à semelhança do que acontece noutros países.

6 — AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à contribuição das seguintes entidades:

— elementos do corpo docente das diferentes Escolas, que distribuíram e recolheram os inquéritos;

— Departamento de Informática da Quimigal que fez o tratamento informático dos dados recolhidos.

Queremos expressar aqui o nosso vivo reconhecimento pela colaboração prestada.

INQUÉRITO SOBRE UTILIZAÇÃO DE BIBLIOTECAS PELOS ALUNOS DE ENGENHARIA

ASSINALE COM [X] QUANDO FOR CASO DISSO. NÃO UTILIZE AS CASAS SOMBREADAS !

IUB

Idade ____ Curso ____ Ano ____

1. PARA ESTUDAR AS SUAS CADEIRAS

- Usa só os textos das aulas [1]
- Usa também os livros recomendados [2]
- Faz consultas bibliográficas [3]

2. QUAL A UTILIZAÇÃO QUE FAZ DA BIBLIOTECA ?

Diária [1] Semanal [2] Mensal [3] Rara [4] Nula [5]

3. COM QUE FIM UTILIZA A BIBLIOTECA ?

	Usualmente	Algumas vezes	Nunca
Como sala de estudo	1	2	3
Para consulta de livros	1	2	3
Para consulta de revistas	1	2	3

4. QUANDO FAZ CONSULTAS NA BIBLIOTECA, COMO PROCEDE ?

PEDE AS PUBLICAÇÕES

- Pelos títulos [1]
- Pelos assuntos [2]
- Consulta ficheiros [3] Quais ? _____

5. TEM RECORRIDO A CENTROS DE DOCUMENTAÇÃO OU BIBLIOTECAS FORA DA UNIVERSIDADE ?

- Não [1]
- Sim [2] Quais ? _____

6. QUAL A SUA OPINIÃO SOBRE OS SERVIÇOS DAS BIBLIOTECAS OU CENTROS DE DOCUMENTAÇÃO QUE CONSULTA ?

RESPONDEM ÀQUILO QUE PRETENDE:

	Biblioteca Universitária	Biblioteca Departamento	Out. Bibl. ou centros
Bem	1	2	3
Razoavelmente	1	2	3
Mal	1	2	3

7. SEGUNDO A SUA OPINIÃO O QUE PODERIA SER MELHORADO ?

- O horário de funcionamento da Biblioteca [1]
- O apoio aos utilizadores [2]
- O número e a qualidade das publicações existentes [3]
- A disponibilidade das publicações existentes [4]
- As condições de empréstimo [5]
- Número de lugares disponíveis na Biblioteca [6]

8. A DOCUMENTAÇÃO QUE UTILIZA NORMALMENTE VEM ESCRITA EM QUE LÍNGUA ?

	Muito	Pouco	Nada
Português	1	2	3
Francês	1	2	3
Inglês	1	2	3
Alemão	1	2	3
Espanhol	1	2	3

9. DIGA AS REVISTAS DE RESUMOS QUE CONHECE:

10. JÁ CONSULTOU UMA PATENTE ?

Sim [1] Não [2]

Que tipo de informação pode dar uma patente ?

11. QUE MEIOS UTILIZA PARA ELABORAR UMA BIBLIOGRAFIA SOBRE UM TEMA ESPECÍFICO ?

12. ACHA QUE ALGUMAS AULAS SOBRE INFORMAÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA SERIAM ÚTEIS PARA A SUA FORMAÇÃO ?

Muito [1] Bastante [2] Um pouco [3] Nada [4]

TOTAL GERAL 2.006

1. PARA ESTUDAR USA	51 TXTS.AULAS	638	32%	TB.LIV.RECOM.	1.434	71%	CONS.BIBLIOG.	425	21%	NAO RESPOND.	30 1%
2. QUE UTILIZ.FAZ DA BIBL..	DIARIA	213	11%	SEMANAL	419	21%	MENSAL	217	11%	RARA	887 44%
	NULA	221	11%	NAO RESPOND.	44	2%					
3 COM QUE FIM UTILIZA											
SALA DE ESTUDO	USUALMENTE	496	25%	ALG.VEZES	948	47%	NUNCA	318	16%		
CONSULTA DE LIVROS		296	15%		1.051	52%		293	15%		
CONS. DE REVISTAS		79	4%		372	19%		834	42%		
NAO RESPONDEU		83	4%								
4. PEDE AS PUBLICACOES	P/ TITULOS	818	41%	P/ ASSUNTOS	768	38%	CONS.FICH.	319	16%	NAO RESPOND.	444 22%
RESP-%-FICH	78	4%	AUTORES		55	3%	ASSUNTOS		25	1% TITULOS	
	216	11%	NAO RESPONDEU								
5. C.DOC./BIBL.FORA UNIV...	NAO	1.457	73%	SIM	490	24%	NAO RESPOND.	59	3%		
RESP-%-CD/BIB	8	%	BIBL. AMERICANA		1	%	BIBL. CDCT		19	1% BIBL. CTT	
	2	%	BIBL. EDP		5	%	BIBL. EST.AGRON.NAC.		1	% BIBL. F.BIOMEDICAS	
	6	%	BIBL. F.CIENCIAS- LX		10	%	BIBL. F.CIENCIAS- P		1	% BIBL. F.ENGENHARIA	
	4	%	BIBL. F.FARMACIA		1	%	BIBL. IAPMEI		10	% BIBL. INE	
	5	%	BIBL. INII		11	1%	BIBL. INST.SUP.TECN.		2	% BIBL. INST.SUP.VET.	
	34	2%	BIBL. LNEC		8	%	BIBL. LNETI		4	% BIBL. MIN.INDUSTRIA	
	122	6%	BIBL. MUNICIPAIS		2	%	BIBL. ORDEM ENGENH.		1	% BIBL. PROFABRIL	
	3	%	BIBL. UNIV.AVEIRO		103	5%	BIBLIOTECA NACIONAL		8	% CENTRO DOC.QUIMIGAL	
	103	5%	FUNDACAO GULBENKIAN		10	%	INSTITUTO BRITANICO		10	% MINIST. EDUCACAO	
	29	1%	NAO RESPONDEU								
6. CD/BIBL.RESPONDEM											
BIB. UNIVERS.	BEM	111	6%	RAZOAVELMENTE	801	40%	MAL	500	25%		
BIB. DEPART.		131	7%		558	28%		326	16%		
OUTROS CD/BIB.		107	5%		354	18%		191	10%		
NAO RESPONDEU		378	19%								
7. QUE PODERIA MELHORAR ...	HORARIO	740	37%	APOIO UTIL.	671	33%	NUM.QUAL.PUB.	1.225	61%	DISPON.PUBL.	1.024 51%
	COND.EMPREST.	944	47%	LUG.DISPONIV.	734	37%	NAO RESPOND.	177	9%		
8. LINGUA NORMALM.UTILIZADA											
PORTUGUES	MUITO	1.208	60%	POUCO	555	28%	NADA	55	3%		
FRANCES		198	10%		851	42%		326	16%		
INGLES		853	43%		597	30%		155	8%		
ALEMAO		15	1%		34	2%		1.074	54%		
ESPANHOL		308	15%		744	37%		318	16%		
NAO RESPONDEU		135	7%								
9. REVISTAS DE RESUMOS											
RESP-%-REV	21	1%	CHEMICAL ABSTRACTS		2	%	TEXTILE ABSTRACTS		1	% MATHEMATICAL ABSTR.	
	1	%	PHISICAL ABSTRACTS		1.980	99%	NAO RESPONDEU				
10. JA CONSULTOU PATENTE ...	SIM	31	2%	NAO	1.643	82%	NAO RESPOND.	332	17%		
TIPO INF. RESP-%-INF	26	1%	RESPONDEU		1.973	98%	NAO RESPONDEU				
11. MEIOS UTIL.P/BIBLIOGR...	133	7%	RECORRE A DOCENTES		155	8%	BIBLIOTECAS		32	2% LIVRARIAS	
	145	7%	FICHEIROS		265	13%	PUBLICACOES DIVERSAS		1.485	74% NAO RESPONDEU	
12. UTILIZ.AULAS INF.C/TEC.	MUITO	773	39%	BASTANTE	770	38%	UM POUCO	310	15%	NADA	28 1%
	NAO RESPOND.	125	6%								

ANEXO 2

VELOCITY AND AMPLITUDE BIAS EFFECTS IN LASER DOPPLER ANEMOMETRY (LDA)

D. F. DURÃO (* *)
J. H. WHITELAW (*)

ABSTRACT

The influence of particle velocity on the amplitude of a photomultiplier output signal is demonstrated for a range of flows and the effects of this and velocity-particle density correlation are studied as a function of turbulent time scale, time scale of particle arrival and time scale of sampling rate.

RESUMO

É demonstrada, na anemometria laser, a influência da velocidade das partículas na amplitude do sinal de saída do fotomultiplicador. Os efeitos desta correlação são estudados conjuntamente com os resultados da correlação entre densidade de partículas e velocidade de escoamento, em função da escala de tempo da turbulência, da chegada das partículas e do tempo de amostragem.

1. INTRODUCTION

The velocity-bias effect discussed by, for example, McLaughlin and Tiederman 1973 [**8**], Buchhave 1976 [**1**], Hoesel and Rodi 1977 [**7**] and Wilson 1978 [**9**], has been considered as an important error source in highly turbulent flows and corresponds to the observation, by signal processors based on period counting, of more fast-moving than slow-moving particles. Durão and Whitelaw 1979 [**6**] and Durão, Laker and Whitelaw 1980 [**3**], however, have shown that there is also a relationship between velocity and signal quality, resulting in the observation of a proportionately larger number of lower-frequency signals, that can lead to an amplitude bias of similar order of magnitude and opposite sign. In addition, and as recognised by Dimotakis 1976 [**2**], the existence of a bias due to the greater number of Doppler bursts observed at higher velocities depends on the relationship between a turbulent time scale $< \tau_t >$ and the time scale of the particle arrival rate $< \tau_i >$. Durão and Whitelaw 1976 [**5**] showed that the sampling rate, i.e., the average between two measured bursts $< \tau_s >$, may be different from $< \tau_i >$ and also influences the results.

The present paper presents results which allow further quantification of the velocity-signal amplitude correlation and of the relative magnitude of the two opposite bias effects. It is shown that the two bias effects when taken together for a range of water and air flows may result in insignificant error. It is also shown that the three time scales $< \tau_t >$, $< \tau_i >$ and $< \tau_s >$ may influence the result and that, as a result, the speed of the counting processor is important.

The optical arrangements used for the present investigations are typical of many in use today and the instrumentation used to process the photomultiplier output signals has features which are also common in present practice. The measurements were obtained in water and air flows chosen to encompass a wide range of turbulence fluctuations and intensities and particle concentration.

2. INSTRUMENTATION AND FLOW ARRANGEMENTS

The results were obtained air and water flows with different turbulence intensities. The values obtained with air were measured on the centre-line of a jet emerging from a 10 mm diameter nozzle: higher turbulence intensities were generated with a 6 mm diameter rod positioned with its centre-line on the axis of the round jet, 150 mm from the exit plane. The measuring volume of the laser-Doppler anemometer was always located on the axis of the jet which was seeded with atomised silicone oil. Measurements were also made on the centre line of the water flow downstream of a round baffle located on the axis of a circular duct.

The laser-Doppler anemometer comprised a 5 mW helium-neon laser, a focussing lens (f = 150 mm), a rotating diffraction grating with 16384 lines on a radius of 15,8 mm (TNO model H), an other focussing lens (f = 150 mm), a light collecting lens (f = 100 mm) and a photomultiplier (RCA 4836) preceded by a 0.2 mm diameter pinhole. Details of the characteristics of the optical arrangement are presented in Table 1. Some of the air measurements were made with an optical arrangement including a water-filled Bragg Cell which provided a frequency shift of 30.0 MHz, Durão and Whitelaw 1975 [**4**].

(*) *Doutor Honoris Causa da Universidade Técnica de Lisboa. Professor, Imperial College of London, Mech. Eng. Dept. London SW7*

(**) *Professor, Instituto Superior Técnico, Dept. Eng. Mec., Lisboa*

Original recebido para publicação em 4/12/80

TABLE 1. OPTICAL CHARACTERISTICS

Intersection angle (half)	12.1 degrees
length of intersection region at $1/e^2$ intensity	~0,58 mm
diameter of intersection region at $1/e^2$ intensity	~0,12 mm
number of fringes (stationary disc)	~80
frequency shift at 3300 rpm	1.802 MHz
ratio of velocity to frequency	1.509 m/s MHz
photomultiplier: anode pulse rise time	2 ns
photomultiplier: anode pulse FWHM	2 ns
photomultiplier: transit time	10 ns

The signals from the photomultiplier, which collected forward-scattered light, were amplified and band--pass filtered (Harwell 95/2151) and processed by a counter (Hewlett-Packard 5360A) interfaced to a PDP8E mini-computer and digital magnetic Tape (Racal 7000). TTE Electronic filters H71B and J71B were used with the Bragg cell and its 30MHz frequency shift. The counter was arranged to allow one frequency measurement from each Doppler burst and over a preset time which was always much shorter than that corresponding to the duration of the fastest Doppler burst. The frequencies involved and the time stretching technique of the counter allowed ab accuracy of better than 0,5% in the measurement of the frequency.

The time between consecutive measurements, τ_s, was adjustable with a minimum value of 2 ms. The number of Doppler bursts per second and, therefore, the time between Doppler signals, τ_i, was varied by adjusting the signal amplification or trigger level of the counter. The time between bursts, for which the frequency value was recorded, was measured by the minicomputer. Memory locations were sequentially filled with time information τ_s (or τ_i) and the Doppler frequencies, and the data was passed to the magnetic tape for subsequent analysis on a CDC 6400 computer. Further details of the instrumentation and measuring procedure are reported by Durão and Whitelaw, 1979 [6] and Durão, Laker and Whitelaw 1980, [3].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows a variation of laser-Doppler signal amplitude with flow velocity. V_{max} is the maximum amplitude of the filtered photomultiplier output signals, measured for each discrete flow velocity, and corresponds to the particle diameter that gives the largest signal modulation for the fringe spacing determined by the optical arrangement. To correlate V_{max} with the velocity vector and not just one component, the experiment was performed in the potential core of the jet of air.

The flow conditions of the atomiser used to generate particles were rigorously maintained during the experiment and care was taken to ensure that filter characteristics did not influence the results. To separate velocity from frequency effects, which in laser-Doppler anemometry normally vary together, the

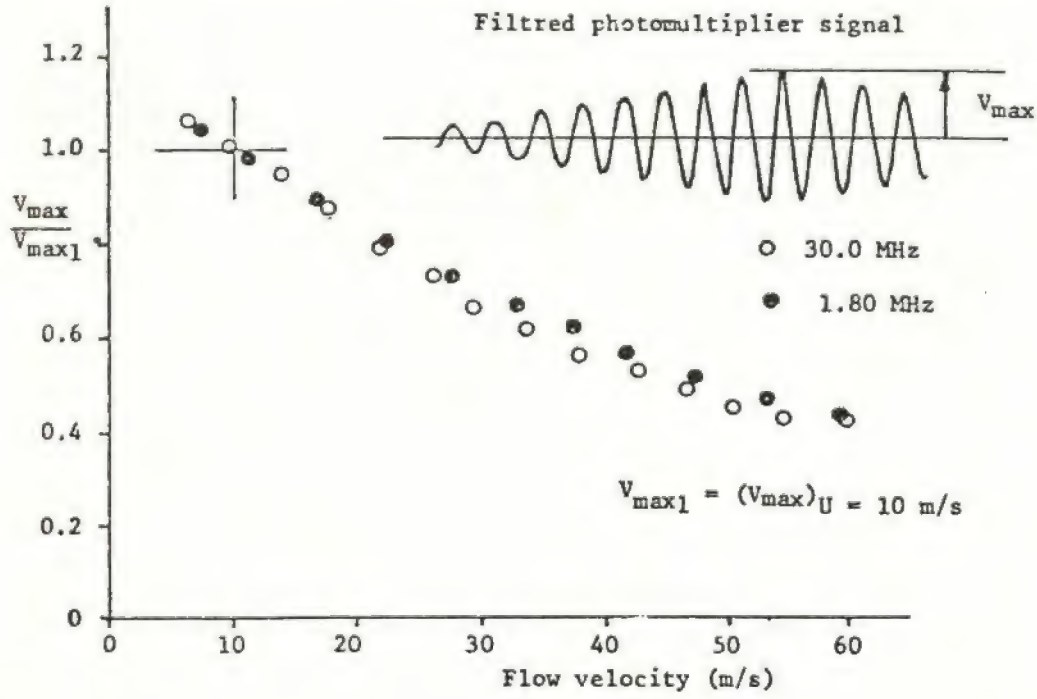


Fig.1 Variation of signal amplitude with flow velocity

amplitude measurements were made with optical systems incorporating frequency-shifting devices, and with the fringes parallel to the velocity vector. The measured amplitudes are, therefore, independent of signal frequency which had constant values of 30.0 MHz (Bragg Cell) and 1.80 MHz (rotating disc). The values of the velocity were determined in the usual way with the fringes aligned normal to the velocity vector.

The figure shows that the value of V_{max} decreases with increasing velocity and demonstrates that the particle velocity influences the amplitude of the photomultiplier output signal independently of signal frequency. Due to this variation and to the constant trigger level of most signal-processing instruments, a greater proportion of low-frequency bursts will be observed with a resulting bias which is opposite in sign to that due to the correlation between velocity and particle density.

The following figures and related discussion show the relative importance of these two sources of errors and their influences on the accuracy of measurements.

Figure 2 presents a velocity probability distribution corresponding to a water flow with 0.56 m/s mean velocity and a turbulence intensity of 0.55. Attention should be directed to the variation of τ_i, the average of the time intervals between particles in each of the 60 steps across the velocity range of the probability distribution, with velocity. The large experimental scatter at the higher and lower frequencies is due to the lower number of particles in the ends of the near--Gaussian probability distributions.

Results were obtained with the time scales shown on Table 2. The turbulence time scale, $< \tau_t >$, was determined from measurements of energy spectra, obtained with a frequency tracking demodulator (Cambridge Consultants CCO1) and a General Radio frequency analyser which indicated that a frequency of 110 Hz corresponded to an energy level of 0.33 times that associated with the low frequency, energy containing eddies. The average time between particles for figures 2*a* and *c* was 4.9ms and this was increased, by reducing the photomultiplier voltage, to 27ms for the results of figure 2*b*. The counter was operated with its fastet nominal sampling rate of 2ms which proved, in practice, to correspond to an average value of $< \tau_i >$ of 4.9ms. Of all individual measurements, only 1.5%

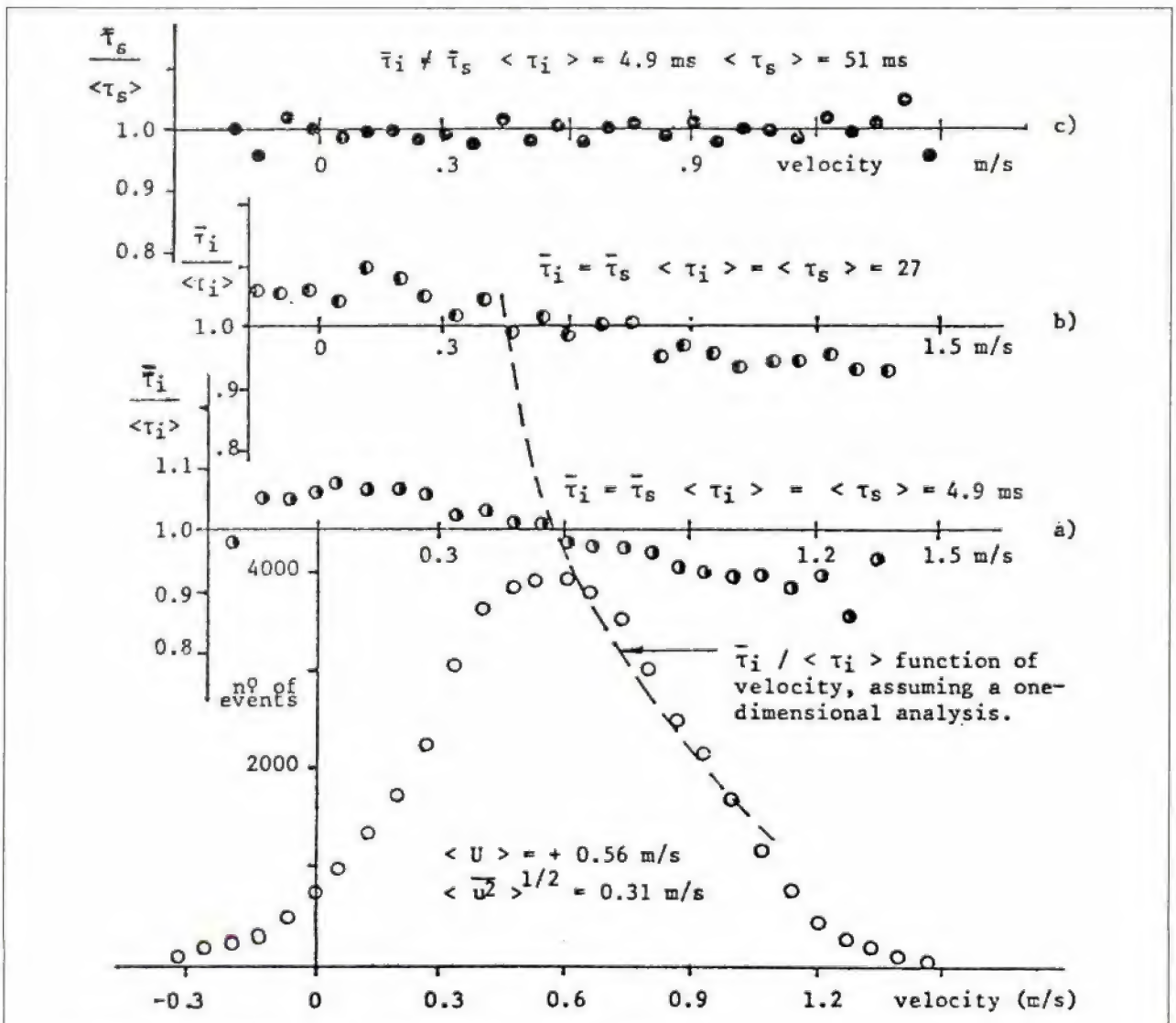


Fig 2. $\bar{\tau}_i$ variation with velocity. Water flow.

had values of τ_i less than 2.1 ms. Nevertheless, the use of water flow with its comparatively low frequencies ensured that turbulence spectra were adequately represented.

TABLE 2. VALUES OF TIME SCALES

Cases	$<\tau_t>$ ms	$<\tau_i>$ ms	$<\tau_s>$ ms	τ_s minimum ms	comments
a	9	4.9	4.9	2	Fast counter Well seeded flow
b	9	27	27	2	Fast counter Low particle concentration
c	9	4.9	27	49	Slow counter

Case 2a is typical of a fast counter, taking a single frequency measurement per burst and operating in a well seeded flow. In this case the measurements are controlled by the particle-arrival rate $<\tau_i>$ rather than sampling rate of the instrument and this leads to the maximum influence of the velocity-particle density bias referred by McLauchlin and Tiederman. The variation of τ_i with velocity shows that the time interval between particles is shorter at higher velocities confirming a significant effect of the velocity-particle concentration correlation and indicating its greater magnitude than that of the velocity-signal amplitude correlation.

Case 2b is typical of a flow with very low particle concentration. The correlation between velocity and τ_i is similar to that of 2a and indicates that, if the sampling rate is not limited by the processing instrumentation, the particle concentration does not have a significant influence on the bias, but only on the total measuring time. Of course, the turbulent fluctuations are better characterised when $<\tau_i>$ is smaller and if the concentration is too low, truncation on the spectrum is anticipated.

Case 2c represents the results obtained with a slow counter, taking one frequency measurement per burst. In the present case, $<\tau_i>$ was less than $<\tau_t>$ but

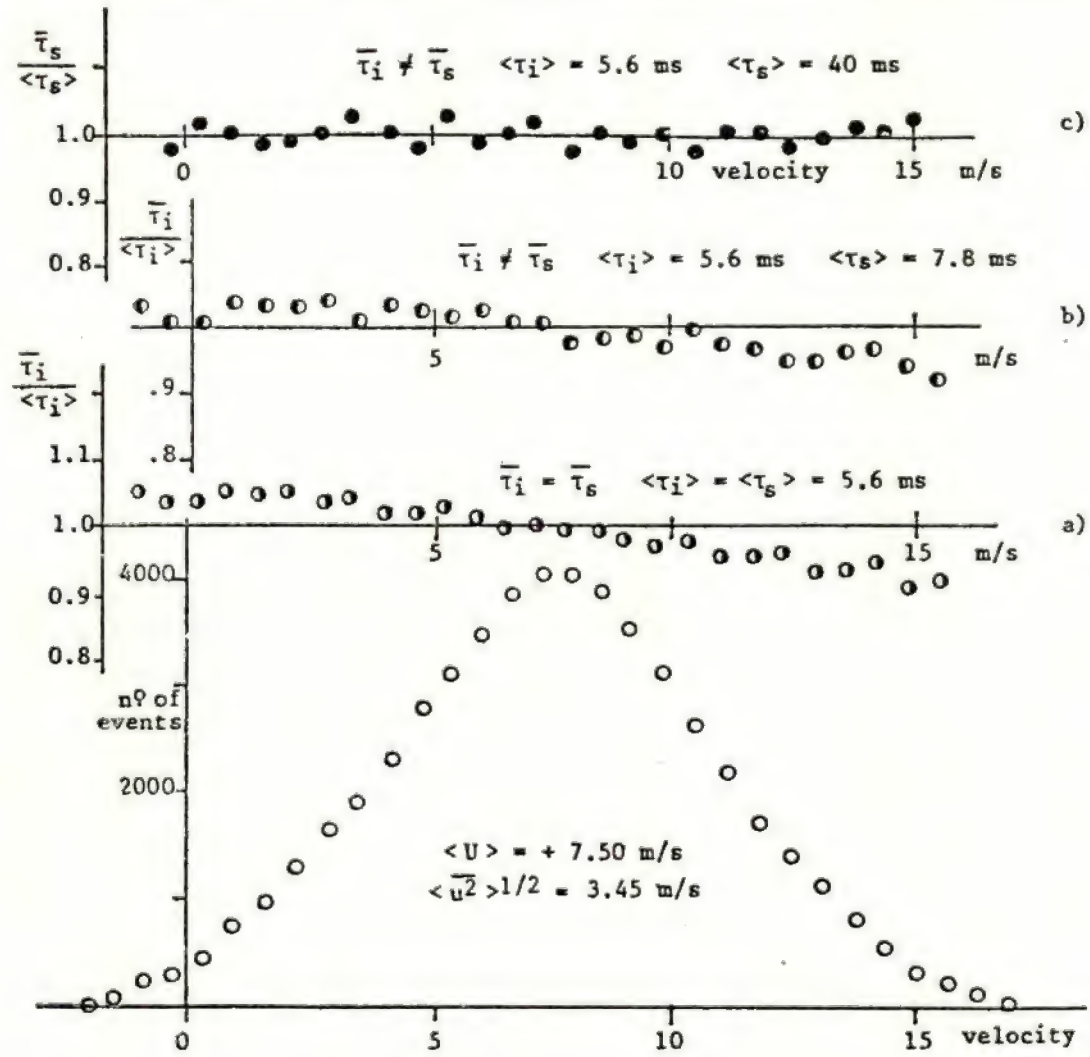


Fig 3. $\bar{\tau}_i$ variation with velocity. Air flow.

TABLE 3. MEAN AND RMS VELOCITIES OBTAINED WITH AND WITHOUT BIAS EFFECTS

	With			Without		
	$<U>$ m/s	$<u^2>^{1/2}$ m/s	rms mean	$<U>$ m/s	$<u^2>^{1/2}$ m/s	rms mean
Water	+ 0.57	+ 0.31	+ 0.54	+ 0.56	+ 0.31	+ 0.55
	+ 0.03	+ 0.27		+ 0.03	+ 0.26	
	− 0.48	+ 0.26	− 0.54	− 0.47	+ 0.25	− 0.53
Air	+ 3.80	+ 3.74	+ 0.98	+ 3.77	+ 3.62	+ 0.96
	+ 7.62	+ 3.51	+ 0.46	+ 7.50	+ 3.45	+ 0.46
	+13.9	+ 2.96	+ 0.21	+13.61	+ 2.94	+ 0.22

this condition, as seen with the comparison of 2a and 2b does not influence the results. The sampling time $<\tau_s>$ was approximately 10 times the value of $<\tau_i>$, implying that around 10% of the total signals were analysed and that the signal processing instrumentation imposed a measure of control. The variation of τ_s with velocity shows that, as indicated by Durão and Whitelaw 1976 [5], the bias effects are insignificant, and that no correlation exists between the time scale of measured signals and flow or signal characteristics. Between the limiting situations of 2*a* or 2*b* and 2*c* bias effects will exist with magnitude less than that of 2*c*. Figure 3 presents measurements made in air, with a turbulent time scale $<\tau_i>$, defined as previously, of the order of the fastest sampling rate of the counter, 2 ms. The turbulence level and $<\tau_i>$ were approximately 46% and 5.6 ms respectively; values of $<\tau_s>$ of 5.6 ms, 7.8 ms and 40 ms were used and correspond to figures 3*a*, *b* and *c* respectively. For case 3*a*, the counter was used with its fastest sampling rate and the measurements are consistent with those of figure 2. τ_i decreased with increase of velocity although the slope of the variation is less pronunced than that, of figures 2*a* and *b*, what may be a result of an increasing effect of the velocity-signal amplitude correlation, since the velocity range of the velocity probability distribution of figure 3 is larger than that of figure 2. When the minimum sampling rate of the instrument is approximately equal to the value of the mean time between particles, figure 3*b* and $<\tau_s>= 7.8$ ms, the slope of τ_s is zero. Table 3 presents values of $<U>$ and $<u^2>^{1/2}$ for different flow situations and shows that the errors arising from the opposite effects of the two bias sources, have magnitudes which can often be neglected. It is clear that the effects discussed above are dependent on instrumentation, sampling procedures, particle and flow characteristics. Very fast counters, taking a frequency value from each of the observed bursts, tend to result in bias errors and account should be taken of both forms of bias in any correction. With slow counters, corrections may be required when the time scales of the particle arrival rate is even longer; care should, however, be taken since, and as shown by Durão and Whitelaw 1979 [6], inappropriate corrections may give rise to erroneous results. It should be noted that, in spite of their use in situations of high particle concentration, frequency-tracking demodulators do not have significant errors due to the above effects since only the higher frequencies of the turbulence spectra will have more information from the higher velocities and the range of frequencies of a measurement is usually limited by the characteristics of the instrument.

4. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the preceding text:

1. The amplitude of the photomultiplier output signal depends on the velocity of the particles and the resulting bias effect can compensate that due to the correlation between flow velocity and particle density.
2. The relationship between the turbulent time scale and time scale of particle arrival does not affect the velocity bias but their relationship to the sampling time does. The importance of the velocity bias is greatest if the time scale of the sampling rate equals that of the particle arrival. The bias reduces with increasing time scale of the sampling rates.

REFERENCES

[1] **Buchhave, P.**, *Biasing errors in individual particle measurements with the LDA counter signal processor.* Proc. LDA Symposium, Copenhagen, 258, 1976.

[2] **Dimotakis, P.**, *Single scattering particle laser Doppler measurements of Turbulence.* AGARD, CP 193, Paper 10, 1976.

[3] **Durão, D.F.G., Laker, J. and Whitelaw, J. H.** *Bias effects in laser Doppler anemometry.* J. Phys. E: Sci. Instrum., **13**, 442, 1980.

[4] **Durão, D.F.G. and Whitelaw, J.H.** *The performance of acoustoptic cells for laser Doppler anemometry.* J. Phys. E: Sci. Instrum., **8**, 776, 1975.

[5] **Durão, D.F.G. and Whitelaw, J.H.** *The influence of sampling procedures on velocity bias in turbulent flows.* Proc. LDA Symposium, Copenhagen, 138, 1976.

[6] **Durão, D.F.G. and Whitelaw, J.H.** *Relationship between velocity and signal quality in laser Doppler Anemometry.* J. Phys. E: Sci. Instrum., **12**, 47, 1979.

[7] **Hoesel, W. and Rodi, W.** *New biasing elimination method for laser Doppler velocimeter counter processing.* Rev. Sci. Instrum., **48**, 910, 1977.

[8] **McLauchlin, D.K. and Tiederman, W.G.** *Biasing correlation for individual realisation of laser anemometer measurements in turbulent flow.* J. Phys Fluids, **16**, 2082, 1973.

[9] **Wilson, N.W.** *Digital signal-processing techniques for laser Doppler velocimetry,* J. Phys. E: Sci. Instrum., **11**, 555, 1978.

THERMAL STRESSES IN CONCRETE DAMS DURING CONSTRUCTION

J. LAGINHA SERAFIM Faculdade de Ciências e Tecnologia (U.C.)

ANTÓNIO J. REIS Instituto Superior Técnico

ABSTRACT

A method for the numerical determination (in computer) of the temperature (by finite differences) and stresses (by finite elements) is presented taking into account relaxation in concrete. Different points are considered of a dam built by lifts in which artificial cooling by pipes was used.

RESUMO

Apresenta-se um método para determinação numérica em computador das temperaturas (por diferenças finitas) e tensões (por elementos finitos) tendo em conta a relaxação do betão. São considerados vários pontos de uma barragem construída por camadas em que foi usado um sistema de arrefecimento artificial por tubos.

1. INTRODUCTION

Experience has indicated that the main factor responsible for major cracking in concrete dams is abnormal temperature rising and subsequent variations, two other factors being foundation settlements and concrete expansions.

The heat of hydration of the cements used in the dams (which are always built by lifts) produces temperature rising after the hardening of the concrete. experience and research indicated that, unless precooled concrete (placing temperature around 5° C) is used, artificial cooling by a low temperature liquid circulating in embedded pipes is the only efficient way to avoid important thermal gradients between the nucleus of the dam and its surfaces, where air and water temperature variations will act. If all these variations in temperature are not kept within convenient limits, tensile stresses develop either at the interface between the lifts of concrete or near the outside surfaces of the dam or even in the nucleus. If they reach the tensile strength for the age of the concrete, important cracks may develop in the interior or at the surface [**1**].

Concrete, especially at early ages is not a linear elastic material and suffers deformations under constant load (creep) [**2**] or, if kept under restrained lenght, the built-in stresses relax. Thus, when computing temperature stresses, creep or relaxation must be considered to determine the evolution of stresses, both phenomena are age-dependent. This fact makes the problem of computing temperature stresses a complex one, although it can be solved assuming the material to be visco-elastic.

In this note a new methodology is presented for analysing this problem, as well as the results of a computation of the initial temperature in a dam, in which pipe cooling was used (fig. 1) and of the stresses due to them.

Original recebido para publicação em 15/1/81.

2. MATHEMATICAL MODEL

Three thernal actions were considered: a) air temperature variations b) heat of hydration of the cement paste c) artificial cooling by embedded pipes. Assuming uncoupled thermal and stress fields, the former is governed by the heat equation

$$h^2 \nabla^2 \theta + \frac{q}{\rho c} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \qquad (1)$$

where h^2 is the thermal difusity, ∇^2 is the laplacian operator, θ is the temperature change, q is the amount of the heat generated by unit volumn per unit time, ρ is the density, c is the specific heat and t is the time.

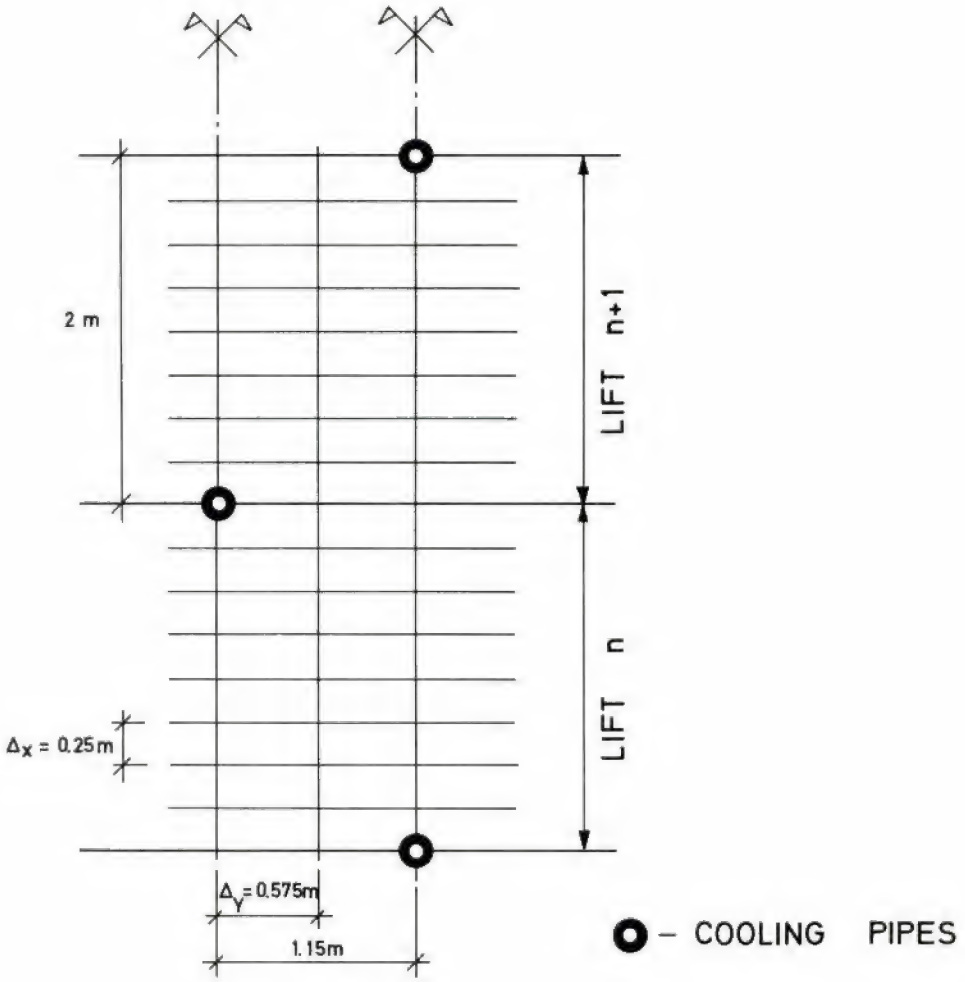
Eq. (1) was solved numerically for the two dimensional case. An iterative procedure was established in order to predict changes in geometry, boundary conditions, artificial cooling, etc., during construction. Time and space increments, in the computer programme, were constrained to the stability condition [**3**] of the finite difference equation.

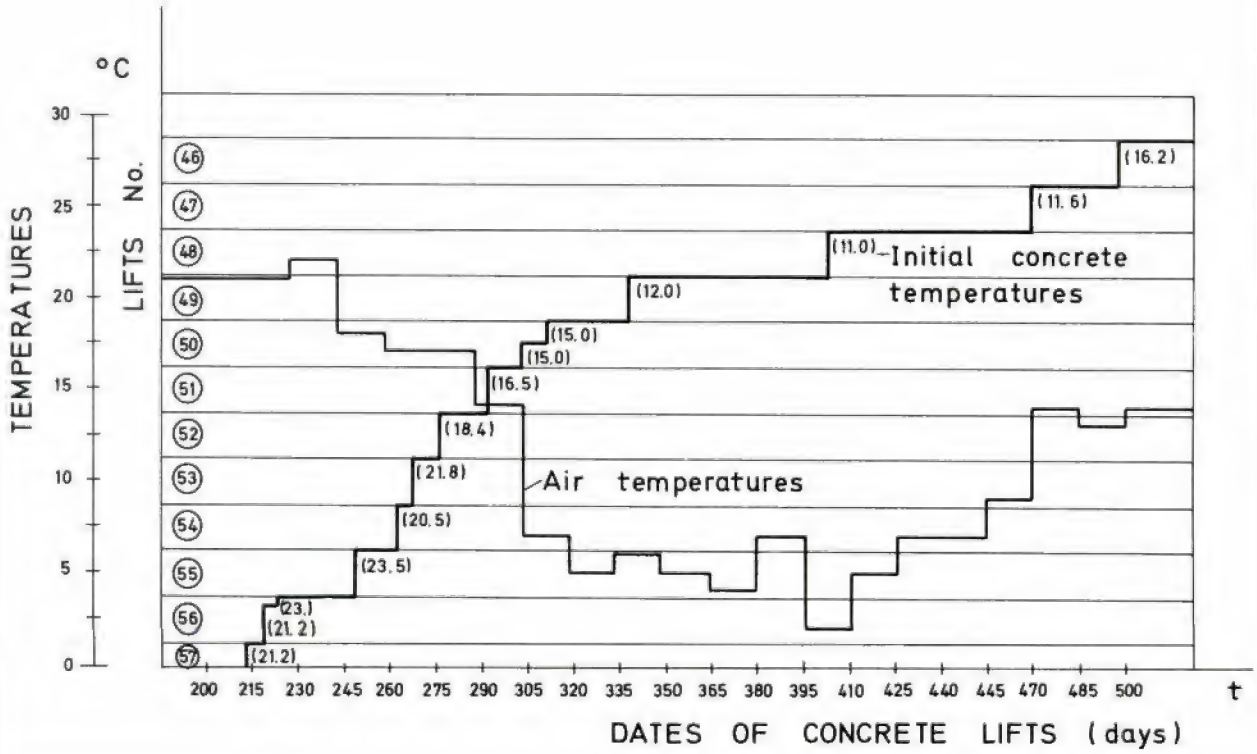
A numerical solution of the stress field equations, based on the decomposition of the stress and strain tensors (σ_{ij} and ϵ_{ij}) on hidrostatic and deviatoric components, was tried. However, several difficulties, related to ageing effects in the concrete and lack of experimental data on hidrostatic and shear creep tests, pointed out for a simplified solution based on the classical elastic-viscoelastic analogy [**4**]. The stress field was then assumed in the form

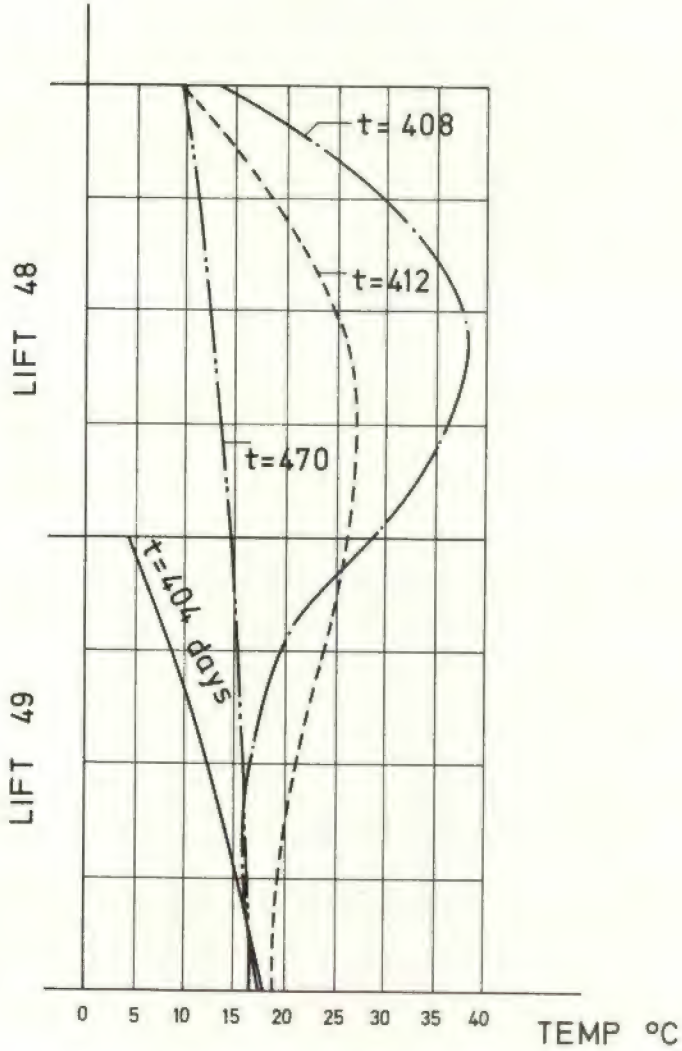
$$\sigma_{ij} = K_{ij}\, \alpha\, E_0\, \theta_{eq}$$

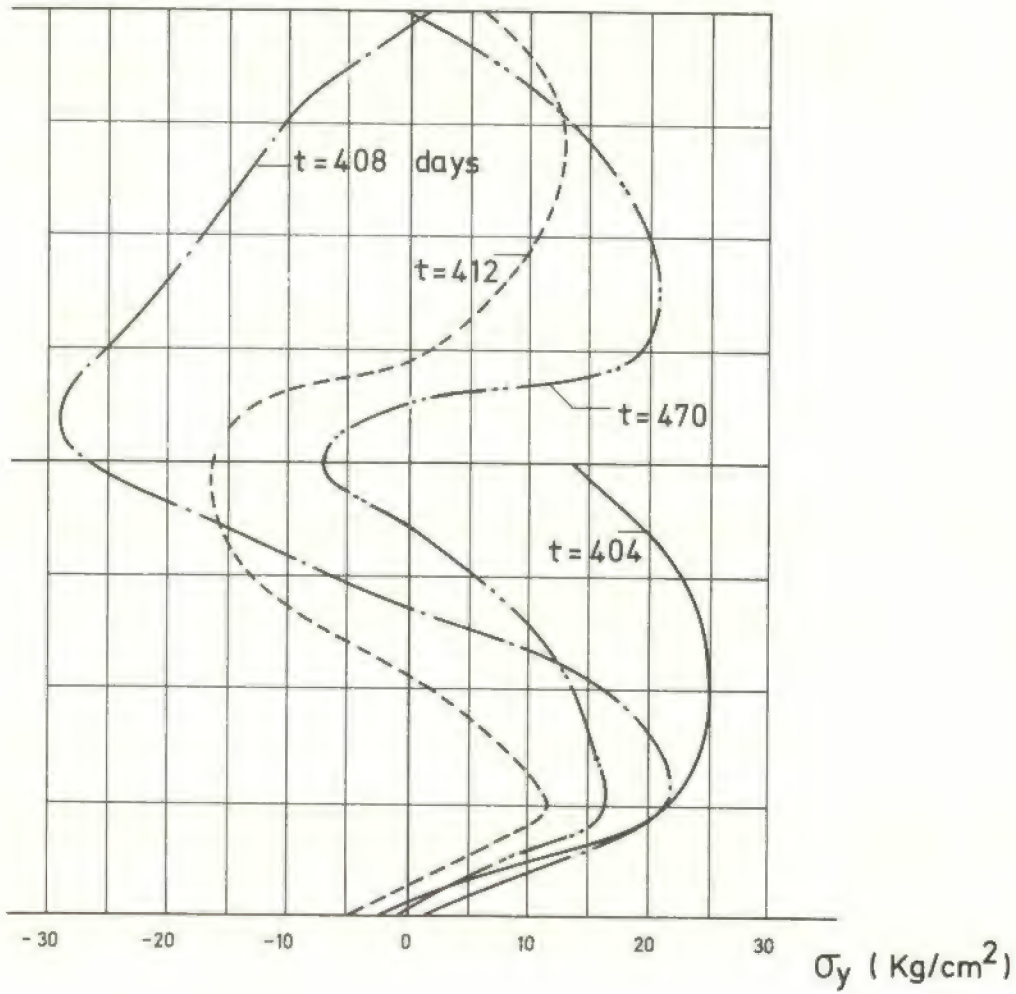
where K_{ij} is a symmetric matrix dependant on geometry and boundary conditions, α the thermal coefficient of expansion, E_0 the elastic modulus and θ_{eq} an equivalent thermal field defined by

$$\theta_{eq} = \frac{1}{E_0} \int_0^t r(t,t') \frac{d\theta}{dt'}\, dt' \qquad (2)$$


2 m
LIFT n+1
LIFT n
Δx = 0.25m
Δy = 0.575m
1.15m
– COOLING PIPES


°C
TEMPERATURES
LIFTS No.
30
25
20
15
10
5
0
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
(16.2)
(11.6)
(11.0)
Initial concrete temperatures
(12.0)
(15.0)
(15.0)
(16.5)
(18.4)
(21.8)
Air temperatures
(20.5)
(23.5)
(23.)
(21.2)
(21.2)
200 215 230 245 260 275 290 305 320 335 350 365 380 395 410 425 440 445 470 485 500
t
DATES OF CONCRETE LIFTS (days)


LIFT 48
LIFT 49
t = 408
t=412
t=470
t=404 days
0 5 10 15 20 25 30 35 40
TEMP °C


t = 408 days
t=412
t=470
t=404
-30 -20 -10 0 10 20 30
σ_y (Kg/cm^2)

Here, $r(t,t')$ is the relaxation function of the concrete. However, creep data in uniaxial tests are, in general, the only ones avaiable. Therefore, in this work $r(t,t')$ was obtained by a numerical solution [5] of the integral equation relating creep and relaxation functions. It was observed that the usual type of logaritmic creep law, proposed by the Bureau of Reclamation, could not easily be adopted to the creep data for concrete ages less than 30 days. Therefore, the *Age adjusted effective method* [6] was used in this period.

The equivalent temperatures were then adopted in successive elastic finite element calculations, to determine the time history of the thermal viscoelastic stresses. Quadrilateral isoparametric elements, in plane strain conditions (yz plane), were used.

3. DISCUSSION OF NUMERICAL RESULTS

Fig. 2, presents numerical data for the thermal and stress history of two typical lifts summarized in Fig. 3. In the period considered ($403 < t < 470$), artificial cooling was restricted to 8 m below the upper surface of lift 48. The air temperature was about 4° C, yielding high thermal gradients in the upper lift. These gradients yield high tensile stresses (see, lift 49 at day 404, or lift 48 at day 470, in Fig. 3), which may reach the limit cracking resistance of concrete. However, some days after construction of one lift, there is a stress redistribution due to relaxation and temperature effects, as Fig. 4 shows with respect to lifts 48 and 49.

3. CONCLUSIONS

a) Numerical solutions for thermo viscoelastic stresses during construction of concrete dams, taking into account all the complexities associated to a real problem, may be useful for predicting the inital stress field in the dam. Future developments of the present model may eventually include the effects of temperature and moisture content in creep of concrete [7].

b) High horizontal tensile stresses may be generated in the concrete lifts in contact with low air temperatures.

c) Large time intervals, between construction of successive lifts, must be avoided under low air temperatures, unless adequate artificial cooling is adopted.

d) Cements of low heat of hydration, concretes of low cement content and cool concretes at the time of placement are recommendable in the construction of dams. Concretes showing high creep rates will relax fast an important part of the temperature stresses but the will have low strength. When artificial cooling is used low rates of temperature descent are recommendable. All those phenomena must be computed accurately in order to avoid cracking.

e) The methodology indicated here can eventually be expanded to follow the changing states of stress in the dam since it was built until many years in use. If various scenarios of construction and loadings are assumed, the reliability of the dams in various circumstances can be predicted. At present such an analysis will require a tremendous amount of computers time.

ACKNOWLEDGEMENT

The study reported in this paper is part of a research programme undertaken by the authors and D.R. Camotin, J.R. Gago and A.T. Lemos, at the Dept. of Civil Engineering of the Technical University of Lisbon (I.S.T.).

BIBLIOGRAPHY

[1] — **SILVEIRA, A.F.**, *The Variations of Temperatures in Dams*, LNEC, Pub. 177, Lisbon 1961.

[2] — **SERAFIM, J.L.**, *Uplift in Dams*, LNEC, Publ, pp. 181, Lisbon, 1955.

[3] — **CARSLAW, H.S., JAEGER, J.C.**, *Conduction of Heath in Solids*, Oxford University Press, 1959.

[4] — **MANDEL, J.**, *Un Principe de Correspondence pour les Corps Viscoélastiques Lineaires Viellisants*, IUTAM symposium Gothenburg, Sweden, 1974.

[5] — BULLETIN D'INFORMATION N.° 80 — Comité Européen du Beton, Février, 1972.

[6] — **BAZANT, Z.P.**, *Prediction of Concrete Creep Effects Using Age-Adjusted Effective Modulus Method*, ACI Journal, April, 1972.

[7] — **SERAFIM, J.L. and GUERREIRO, M.**, *Influence of Temperature on Creep*, RILEM Colloquium on the Influence of Time Upon Strength and Deformation of Concrete, Munich, 1958.

DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS GEOTÉCNICAS DE UM MACIÇO ROCHOSO ATRAVÉS DA CLASSIFICAÇÃO GEOMECÂNICA DE BIENIAWSKI

J. LAGINHA SERAFIM (*) e J. PAULINO PEREIRA (**)

RESUMO

Neste artigo discute-se a avaliação da qualidade de um maciço rochoso por meio da Classificação Geomecânica de Bieniawski. Apresentam-se as metodologias (preconizadas por Bieniawski e pelos autores) para a determinação do módulo de deformabilidade do maciço e dos parâmetros de resistência ao corte do maciço rochoso, e também do material-rocha e das descontinuidades.

SUMMARY

The assessment of the quality of a rock mass by means of the Geomechanics Classification proposed by Bieniawski is discussed here together with methodologies of Bieniawski and the authors to determine the modulus of deformability and the shear strenght parameters of the rock mass as well as the shear strenght of both the rock material and along discontinuities.

1. INTRODUÇÃO

Embora essencial, a avaliação da qualidade de um maciço rochoso é geralmente difícil por serem tantos e tão variados os parâmetros em jogo. E se o estudo de cada factor separadamente leva por vezes a uma perda da visão global, também uma análise generalista pode não realçar aspectos bem importantes que devem estar presentes na atribuição de uma certa noção de qualidade ao maciço.

(*) *Professor da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, e Presidente da COBA — Consultores para Obras, Barragens e Planeamento, SARL.*

(**) *Assistente do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, e Colaborador da COBA — Consultores para Obras, Barragens e Planeamento, SARL.*

Original recebido para publicação em 16/12/83

De um modo geral, pode considerar-se que um maciço rochoso é um meio sólido de material-rocha seccionado por descontinuidades de diversos tipos e incluídas em várias famílias (diaclases, planos de estratificação e de xistosidade, falhas), que constituem afinal planos de fraqueza. Este todo está intimamente relacionado com a evolução geológica local e regional.

O estudo do maciço rochoso obriga, portanto, à análise de 2: a contribuições do material-rocha e a das descontinuidades.

Para o conhecimento do material-rocha deve recorrer-se à análise petrográfica, ou seja, à determinação do tipo de rocha, cor, minerais constituintes e sua granulometria, textura, estrutura, e ainda densidade, grau de alterabilidade, porosidade, durabilidade, desgaste, expansibilidade, anisotropia e resistência. Os estudos à escala microscópica sobre dobras, falhamentos e fissuras, e recristalização, desempenham um papel cada vez mais importante para se compreenderem as características mecânicas e de permeabilidade do material.

Para o estudo das descontinuidades é necessário conhecerem-se quais os tipos em presença, sua orientação, número de famílias, espaçamento e respectivas características específicas — abertura, continuidade, rugosidade, grau de rugosidade (relação entre a altura da saliência e a abertura) grau de alteração e, finalmente, propriedades do material de preenchimento, no caso de existir.

Para além dos aspectos mencionados quer para o material-rocha quer para as descontinuidades, é importante saber quais as condições hidrogeológicas do maciço rochoso (nível freático e suas variações sazonais, ciclos de secagem e molhagem, presença de soluções salinas, etc.)

Sob o ponto de vista do engenheiro, o estudo do maciço rochoso traduz-se essencialmente no comportamento que ele irá apresentar imediatamente após ser solicitado por uma obra, ou no decorrer da sua vida útil. Nesse sentido, interessa-lhe conhecer a deformabilidade (dependente da deformabilidade do material-rocha e das descontinuidades), a resistência (dependente também da resistência do material-rocha e da das descontinuidades), a permeabilidade (dependente da permeabilidade do material-rocha e das caracterís-

ticas das descontinuidades) e o estado de tensão instalado.

O geotécnico terá assim que partir dos condicionamentos de ordem geológica e adicionar-lhe criticamente os resultados dos diferentes ensaios realizados 'in-situ' ou em laboratório para então conseguir atribuir uma noção de qualidade ao maciço rochoso, o que muitas vezes é ainda bem difícil de alcançar.

Foi nesse sentido que começaram a surgir sistemas de classificação de maciços rochosos. Inicialmente, eles eram simples descrições, quase sempre baseadas em aspectos qualitativos. Mas, gradualmente, procuraram-se quantificar as várias propriedades. As informações passaram a ser como que ponderadas e filtradas, e a linguagem do geólogo passou a ser compreendida pelo engenheiro.

Numa primeira fase, como se disse, o estudo do maciço rochoso consistia quase exclusivamente na análise do material-rocha. Por volta dos anos 50, a importância das descontinuidades começou a ser posta em evidência, pois verificou-se que elas eram condicionantes importantes da deformabilidade, resistência e permeabilidade do maciço. Introduziram-se então conceitos como a percentagem de recuperação e, mais tarde, o índice de qualidade de rocha (RQD) (1). Os ensaios de permeabilidade e outros realizados 'in-situ', permitiram também estimar a qualidade do maciço.

Só mais tarde se formularam normas para uniformizar a descrição dos graus de alteração e de fracturação dos maciços (recomendações da Sociedade Internacional de Mecânica das Rochas) (2).

Nos últimos anos, o progresso dos conhecimentos permitiu que se estabelecessem vários sistemas de classificação, cujo objectivo essencial tem sido o de prever o comportamento de obras subterrâneas no momento da sua escavação ou posteriormente.

2. CONTRIBUIÇÃO DA ENGENHARIA PORTUGUESA

Nos finais da década de 50, princípios da de 60, a construção de grandes barragens assentes sobre fundações rochosas levou a que a engenharia portuguesa também desempenhasse um papel importante, por vezes mesmo de vanguarda, no desenvolvimento destes conceitos. Procuraram-se estabelecer correlações, pontos de partida para sistematizar ideias e avançar com classificações.

Na Figura 1 apresenta-se um gráfico relacionando o módulo de deformabilidade e a percentagem de recuperação. estabeleceu-se também o índice de alteração (definido como a percentagem de água absorvida, após imersão, por uma amostra previamente seca a temperaturas de 105o C) e esta característica foi correlacionada satisfatoriamente quer com a resistência de tarolos quer com a do próprio maciço rochoso (3) (4).

Além disso, foram desenvolvidos equipamentos e técnicas de ensaio 'in-situ' e em laboratório que permitiram determinar de modo mais fidedigno as propriedades do maciço rochoso (dilatómetro, almofadas planas de grande e de pequena área, tensiómetro, etc.) (5) (6) (7).

3. CLASSIFICAÇÃO GEOMECÂNICA DE BIENIAWSKI

Em 1973, Bieniawski elaborou um sistema de classificação (8) que foi sendo burilado no decurso dos anos seguintes, até o apresentar de modo definitivo em 1979 (Quadro 1) (9).

Esta classificação permite tirar conclusões muito equilibradas e satisfatórias, pois tem em conta as características do material-rocha (parâmetro 1 — resistência do material-rocha) e das descontinuidades (parâmetro 4 — características das descontinuidades). A importância das descontinuidades no maciço rochoso é fornecida pelos parâmetros 3 (qualidade de furação — RQD) e 4 (espaçamento das descontinuidades —recomendação da SIMR). O parâmetro 5 refere-se às condições hidrogeológicas.

Para cada um dos 5 parâmetros, consideram-se 5 pesos. O somatório de todos estes pesos, para certo caso, permite definir um RMR (Rock Mass Rating) através do qual se pode atribuir uma noção de qualidade ao maciço (maciço rochoso muito fraco, fraco, razoável, bom e muito bom). Para além disso, indicam-se para cada uma das classes os parâmetros de resistência ao corte do maciço (coesão e ângulo de atrito interno) e o tempo médio em que uma obra subterrânea de certo vão é auto-portante.

Bieniawski tentou também determinar o módulo de deformabilidade através da sua classificação, utilizando a fórmula: $E_M = 2\,RMR - 100$ (E_M em GPa) (9). Contudo, estes resultados eram satisfatórios apenas para valores de RMR acima de 55, ou seja, essencialmente para maciços rochosos de boa qualidade.

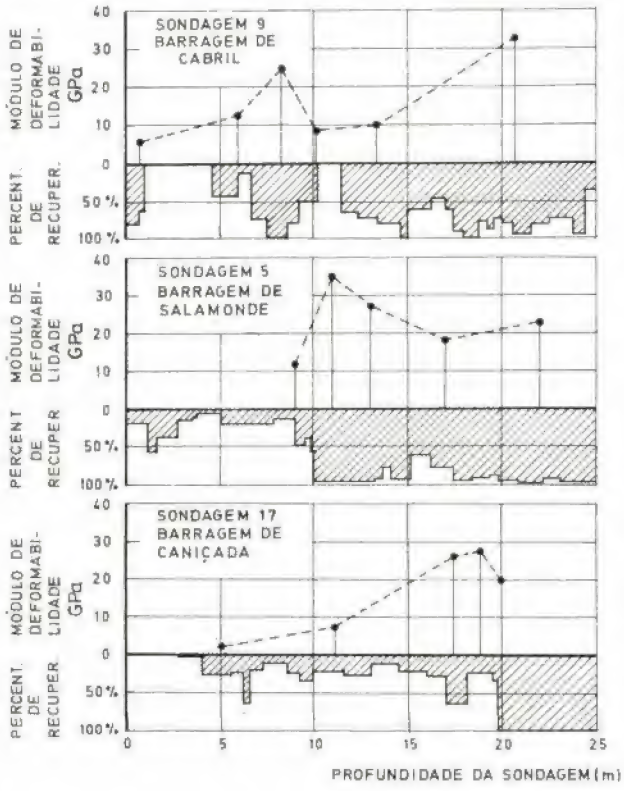


Fig. 1 - MÓDULOS DE DEFORMABILIDADE DE TAROLOS DE SONDAGEM (1957)

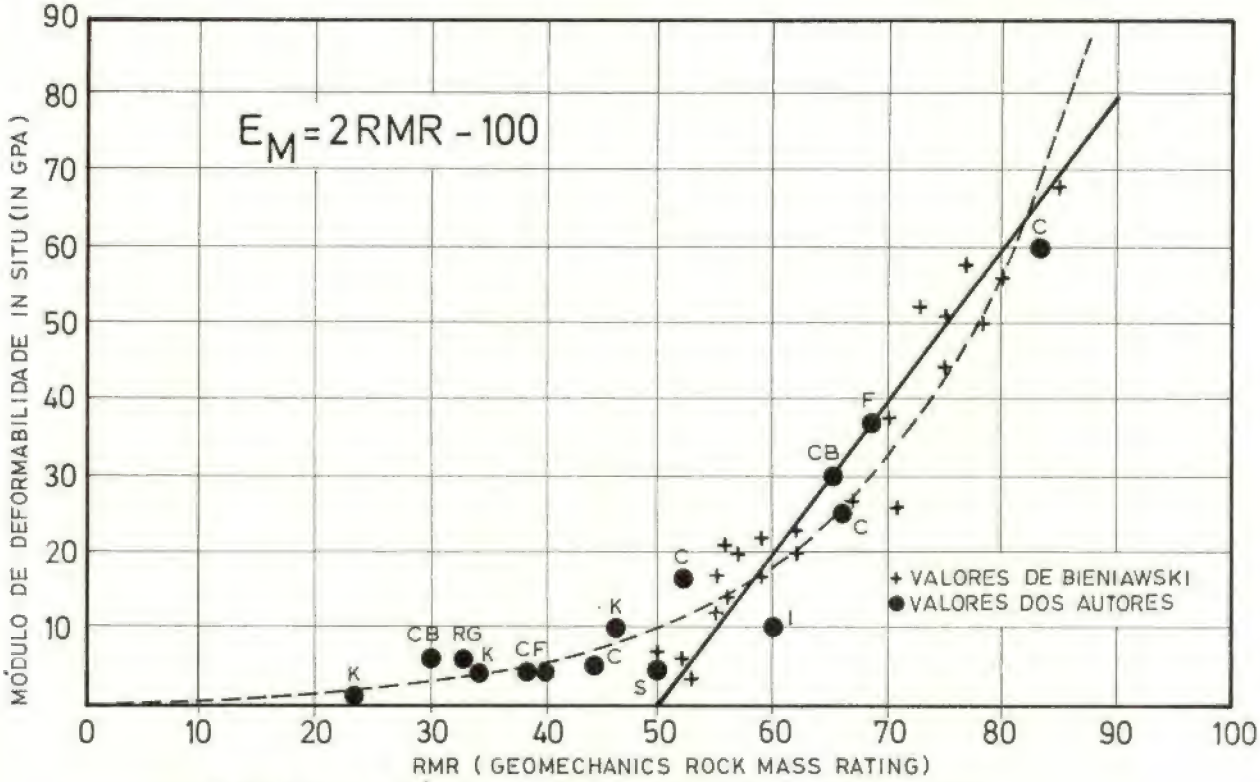


FIG. 2 - RELAÇÃO ENTRE O MÓDULO DE DEFORMABILIDADE IN SITU E O RMR

V	IV	III	II	I
MACIÇO ROCHOSO MUITO FRACO	MACIÇO ROCHOSO FRACO	MACIÇO ROCHOSO RAZOÁVEL	MACIÇO ROCHOSO BOM	MACIÇO ROCHOSO MUITO BOM
RMR 0-20	RMR 21-40	RMR 41-60	RMR 61-80	RMR 81-100
C<100 KPa	C=100-200 KPa	C=200-300 KPa	C=300-400 KPa	C>400 KPa
ø<15°	ø=15°-25°	ø=25°-35°	ø=35°-45°	ø>45°
E<1,8 GPA	E=1,8-5,6 GPA	E=5,6-18 GPA	E=18-56 GPA	E>56 GPA

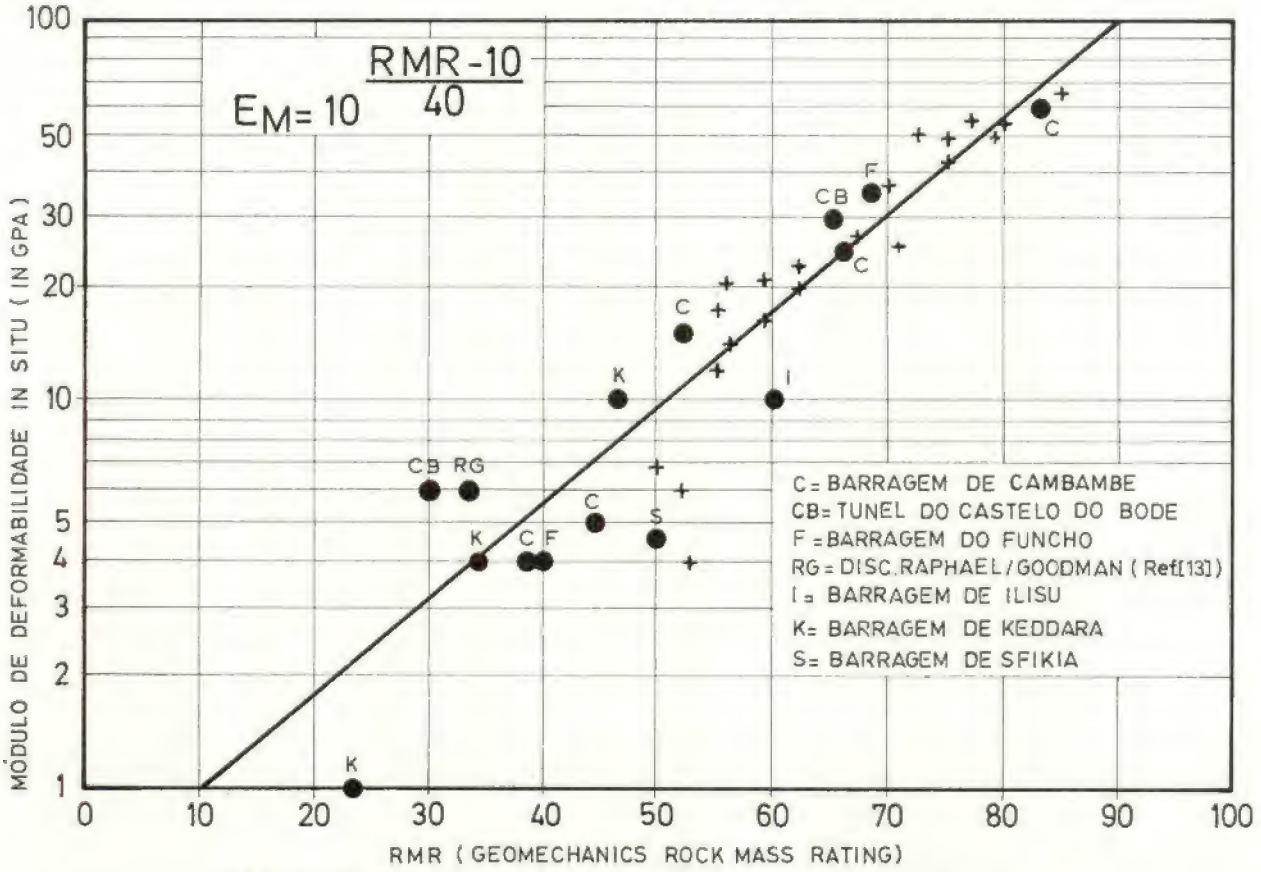


FIG. 3 - RELAÇÃO ENTRE O MÓDULO DE DEFORMABILIDADE IN SITU E O RMR

QUADRO I - CLASSIFICAÇÃO GEOMECÂNICA DOS MACIÇOS ROCHOSOS (BIENIAWSKI)

A. CLASSIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS E SUAS PONDERAÇÕES

PARÂMETRO			SÉRIES DE VALORES						
1	resistência do material-rocha	ensaio de carga pontual (point-load test)	> 10 MPa	10-4 MPa	4-2 MPa	2-1 MPa	Para valores < 1 MPa preferível resistência à compressão simples		
		resistência à compressão simples	> 250 MPa	250-100 MPa	100-50 MPa	50-25 MPa	25-5 MPa	5-1 MPa	< 1 MPa
	Peso		15	12	7	4	2	1	0
2	qualidade de furação (RQD)		100-90%	90-75%	75-50%	50-25%	< 25%		
	Peso		20	17	13	8	3		
3	espaçamento das descontinuidades		> 2 m (F_1)	2,0-0,6 m (F_2)	0,6-0,2 m (F_3)	0,20-0,06 m (F_4)	<0,06 m (F_5)		
	Peso		20	15	10	8	5		
4	características das descontinuidades		superfícies muito rugosas não contínuas e não há abertura; superfícies não alteradas	superfícies ligeiramente rugosas; abertura < 1 mm; superfícies ligeiramente alteradas	superfícies ligeiramente rugosas; abertura > 1 mm; superfícies bastante alteradas	superfícies com vestígios de tectonização; ou enchimento argiloso < 5 mm de espessura; ou abertura 1-5 mm; contínuas	enchimento argiloso > 5 mm espessura; ou abertura > 5 mm; contínuas		
	Peso		30	25	20	10	0		
5	Condições hidrogeológicas	Débito por 10 m de comprimento de túnel	Nenhum	< 10 l/min	10-25 l/min	25-125 l/min	> 125 l/min		
		ou							
		Relação: Pressão água intersticial / Tensão principal máxima	0	0,0-0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	> 0,5		
		ou							
		Condições gerais	completamente seco	húmido	molhado	fracas ressurgências	fortes ressurgências		
	Peso		15	10	7	4	0		

B. CLASSES DE MACIÇOS ROCHOSOS SEGUNDO SOMATÓRIO DOS PESOS

Somatório dos pesos	100-81	80-61	60-41	40-21	< 20
Classe nº	I	II	III	IV	V
Descrição	Maciço rochoso muito bom	Maciço rochoso bom	Maciço rochoso razoável	Maciço rochoso fraco	Maciço rochoso muito fraco

C. SIGNIFICADO DAS CLASSES DE MACIÇOS ROCHOSOS

Classe nº	I	II	III	IV	V
Período de tempo médio de auto-suporte (auto portante)	10 anos para vão de 15 m	6 meses para vão de 8 m	1 semana para vão de 5 m	10 horas para vão de 2,5 m	30 minutos para vão de 1 m
Coesão do maciço rochoso	> 400 kPa	400-300 kPa	300-200 kPa	200-100 kPa	< 100 kPa
Ângulo de atrito interno do maciço rochoso	> 45°	45°-35°	35°-25°	25°-15°	< 15°
Módulo de deformabilidade	> 56 MPa	56 000-18 000 MPa	18 000-5 600 MPa	5 600-1 800 MPa	< 1800 MPa

D. RESISTÊNCIA AO CORTE DO MATERIAL - ROCHA

Resistência do Material-rocha	ensaio de carga pontual (point-load test)	10 MPa	10-4 MPa	4-2 MPa	2-1 MPa	Para valores < 1 MPa preferível resistência à compressão simples		
	resistência à compressão simples	250 MPa	250-100 MPa	100-50 MPa	50-25 MPa	25-5 MPa	5-1 MPa	< 1 MPa
Peso		15	12	7	4	2	1	0
Coesão do material rocha		25 MPa	25-15 MPa	15-8,5 MPa	8,5-4,5 MPa	4,5-1,0 MPa	< 1 MPa	
Ângulo de atrito interno do material-rocha		65°	65°-55°	55°-40°	48°-41°	41°-33°	< 33°	

E. RESISTÊNCIA AO CORTE AO LONGO DAS DESCONTINUIDADES

condições hidrogeológicas \ características das descontinuidades		superfícies muito rugosas não contínuas e não há abertura; superfícies não alteradas	superfícies ligeiramente rugosas; abertura < 1 mm; superfícies ligeiramente alteradas	superfícies ligeiramente rugosas; abertura > 1 mm; Superfícies bastante alteradas	superfícies com vestígios de tectonização; ou enchimento argiloso < 5 mm espessura; ou abertura 1-5 mm; contínuas	enchimento argiloso > 5 mm espessura; ou abertura < 5 mm; contínuas
	Peso	30	25	20	10	0
completamente seco	15	45°	35°	25°	15°	10°
húmido	10	43°	33°	23°	13°	< 10°
molhado	7	41°	31°	21°	11°	< 10°
fracas ressurgências	4	39°	29°	19°	10°	< 10°
fortes ressurgências	0	37°	27°	17°	< 10°	< 10°

Para cobrir todas as classes de maciço, os autores propuseram a adopção de uma nova correlação entre o RMR e o E_M: $E_M = \frac{RMR - 10}{40}$ (E_M in GPa) (10). A representação gráfica desta expressão está indicada na Figura 2 (linha exponencial) e na Figura 3 (linha recta, em gráfico semi-logarítmico), tendo os resultados obtidos sido bastante satisfatórios (11).

Através desta classificação, os autores procuraram também estimar as características de resistência ao corte do material-rocha e das descontinuidades (10) (Quadro 1).

Para o primeiro caso (material-rocha), tentou-se correlacioná-las com a resistência à compressão simples (parâmetro 1) tendo-se obtido um resultado satisfatório para o ângulo de atrito interno. Como o valor da coesão é mais variável com a estrutura do material, as dificuldades são maiores para determinação deste parâmetro.

As características de resistência ao corte ao longo as condições desses planos de fraqueza, como também com a tensão efectiva normal na sua superfície e com as condições hidrogeológicas do maciço. No entanto, os factores mais relevantes são a ocorrência de material de preenchimento (e nomeadamente a sua espessura, tipo, grau de consolidação, continuidade, expansibilidade, interligação dos dois lados no decorrer do processo de corte) e a rugosidade das superfícies das descontinuidades (efeito de dilatância). Para cada uma das cinco categorias de descontinuidades (parâmetro 4) atribuiu-se um valor de ângulo de atrito interno, tendo em conta as condições hidrogeológicas do maciço (parâmetro 5). Os resultados obtidos foram objecto de comentários de Barton, que os considerou muito realistas (12).

4. CONCLUSÕES

A Classificação Geomecânica de Maciços Rochosos apresentada por Bieniawski tem dado resultados bastante satisfatórios para avaliar a qualidade de um maciço rochoso.

Através das características do material-rocha, das descontinuidades e da percentagem relativa de ambos no maciço e das condições hidrogeológicas pode-se agora determinar o módulo de deformabilidade, os parâmetros de resistência ao corte do maciço rochoso (coesão e ângulo de atrito interno), assim como os parâmetros de resistência ao corte do material-rocha (coesão e ângulo de atrito interno) e das descontinuidades (ângulo de atrito interno).

A utilização deste sistema de classificação torna-se assim extremamente útil quando há restrições económicas na realização de ensaios 'in-situ' e mesmo laboratoriais, como acontece geralmente no caso de pequenas ou médias estruturas.

BIBLIOGRAFIA

(1) — DEERE, D. U. (1968) — **Geological considerations in rock mechanics in engineering practice,** Eds. Stagg, K.G. and Zienkiewicz, O.C. Wiley, London, p. 1-20.

(2) — ISRM (1977) — **Suggested methods for the quantitative description of rock masses and discontinuities,** Int. Soc. Rock Mech. Comission Standardazation Laboratory and Field Tests. Document 2, Final draft.

(3) — SERAFIM, J. LAGINHA (1964) — **Rock mechanic considerations in the design of concrete dams,** LNEC, Lisbon, 1964, Technical Paper nr. 224.

(4) — SERAFIM, J. LAGINHA e LOPES, J.J. BAPTISTA (1962) — **In situ shear tests and triaxial tests of foundation rocks of concrete dams,** LNEC, Lisbon, 1962, Technical Paper nr. 190.

(5) — SERAFIM, J. LAGINHA e GUERREIRO, M. — **In situ deformability tests of rock masses,** Int. Countries Meet. of the Int. Bureau of Rock Mech., Leipzig, Outubro 1968.

(6) — SERAFIM, J. LAGINHA e GUERREIRO, M. — **Shear tests of rock masses,** Int. Countries Meet. of the Int. Bureau of Rock Mech., Leipzig, Outubro 1968.

(7) — ROCHA, M., SERAFIM, J. LAGINHA, SILVEIRA, A. FERREIRA DA e NETO, J.M. RESSURREIÇÃO. —**Deformability of foundation rocks,** 5eme Congrès Int. Mec. des Grands Barrages. Paris, 1955.

(8) — BIENIAWSKI, Z.T. (1973) — **Engineering classification of rock masses,** Trans. South African Institut of Civil Engineering, vol. 15, nr. 12, 1973, p. 335-344.

(9) — BIENIAWSKI, Z.T. (1979) — **The Geomechanics Classification in rock engineering applications,** Proc. 4th Int. Congress Rock Mechanics, ISRM, Montreux, 1979, vol. 2, p. 41-48.

(10) — SERAFIM, J. LAGINHA e PEREIRA, J. PAULINO —**Considerations on the Geomechanics Classification of Bieniawski,** Int. Symp. on Eng. Geology and Underground Construction, Lisbon, 1983, vol. I, p. II-33 a II-42.

(11) — ROMEIRO, M. J.A.R. na discussão da comunicação (10) apresentou resultados para uma barragem em Marrocos, que se ajustavam de modo bastante satisfatório ao gráfico proposto. Int. Symp. on Geol. and Underground Const. Lisbon 1983.

(12) — BARTON, N., **Application of Q-System and tests to estimate shear strength and deformability of rock masses.** Panel report, Int. Symp. on Eng. Geology and Underground Constr., Lisbon 1983, vol. II, p. II-49 a II-70.

(13) — SERAFIM, J. LAGINHA (1981) — **Discussion of strength deformability of highly fractured rock, by R.E. Goodman and J.M. Raphael** (Proc. ASCE, Journal of Geotechnical Engineering Division, vol. GT 11, November 79) — Journal of ASCE, GT 3, vol. 107, March 1981, p. 365-367.

edições técnica

LIVRARIA AEIST

anuncie na técnica

Com uma tiragem de 5 000 exemplares e uma difusão à escala nacional e internacional a "TÉCNICA" abarca nos seus leitores quadros científicos e técnicos das mais variadas empresas, bem como grande número de professores e estudantes universitários.
Face a isto, poderemos concluir que se a "TÉCNICA" merece o apoio de todos os que de algum modo se encontram ligados à Engenharia — Escolas, Institutos de Investigação e Empresas — ela é, para além de um veículo da investigação teórica e experimental, um veículo por excelência de produtos e serviços, em suma, das actividas da vossa empresa.
Através da inserção de publicidade da vossa empresa na revista "TÉCNICA" está apoiando esta publicação e comunicando com um universo de potenciais interessados nas vossas actividades.

ANUNCIE NA "TÉCNICA", CONTACTE
QUINTUPLO — Promoção Publicitária, Lda.
Rua da Trindade, 5-1.º Dt.º — Tels. 32 37 73-36 64 45 — 1200 LISBOA

ISSN 0040-1714